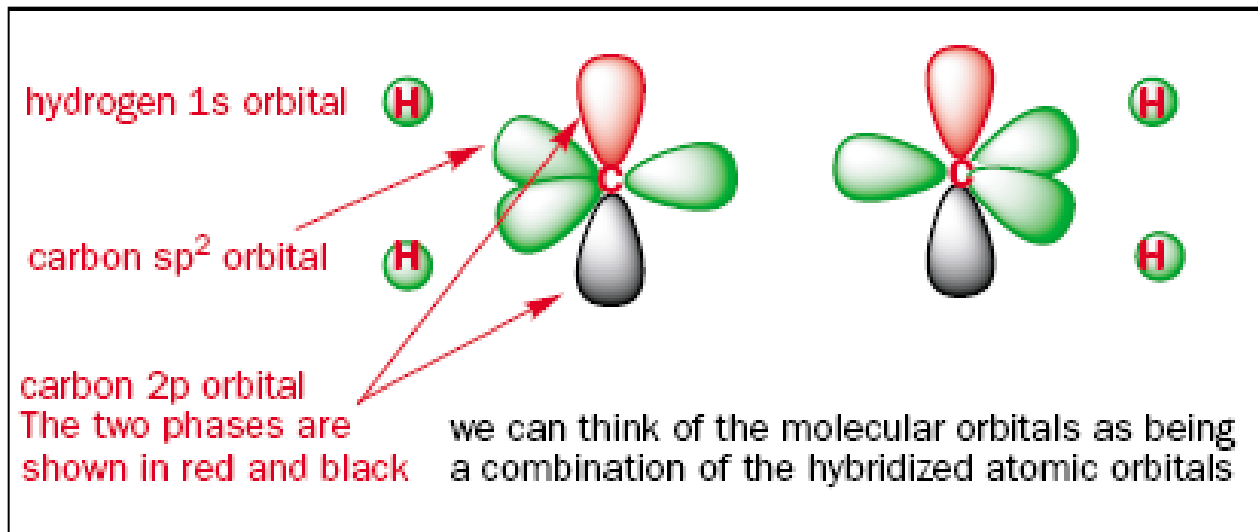
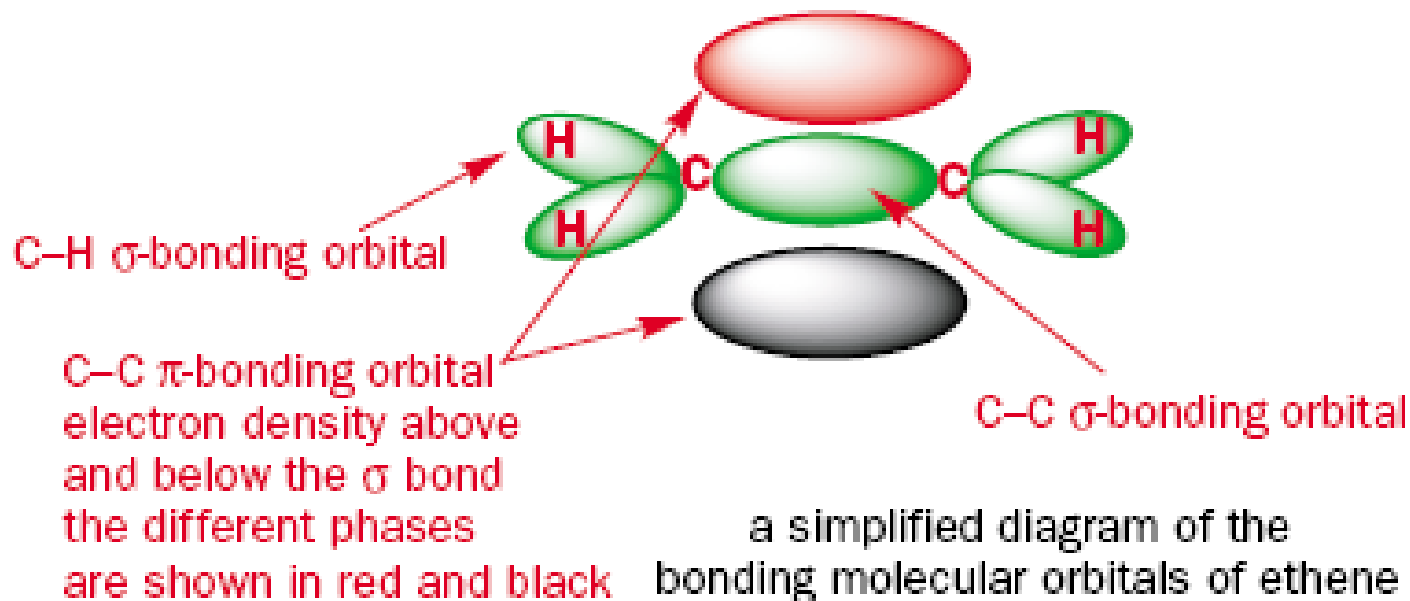
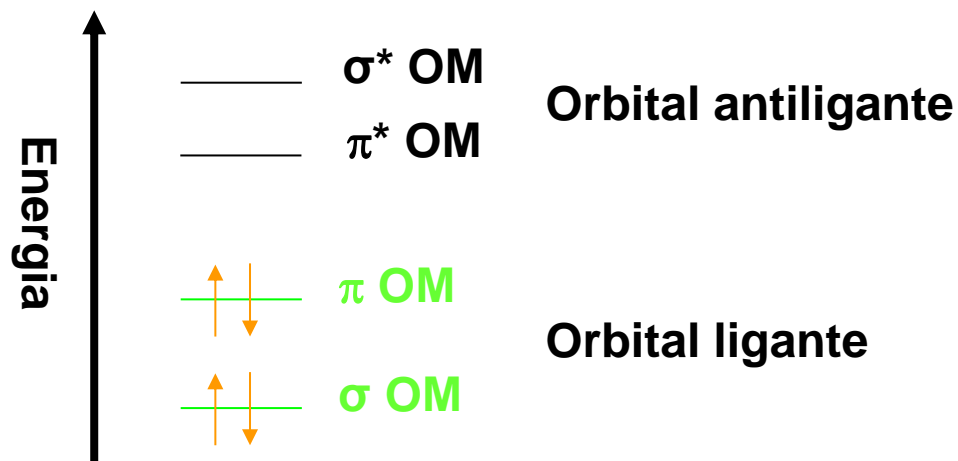
REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

Orbitais do carbono:

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

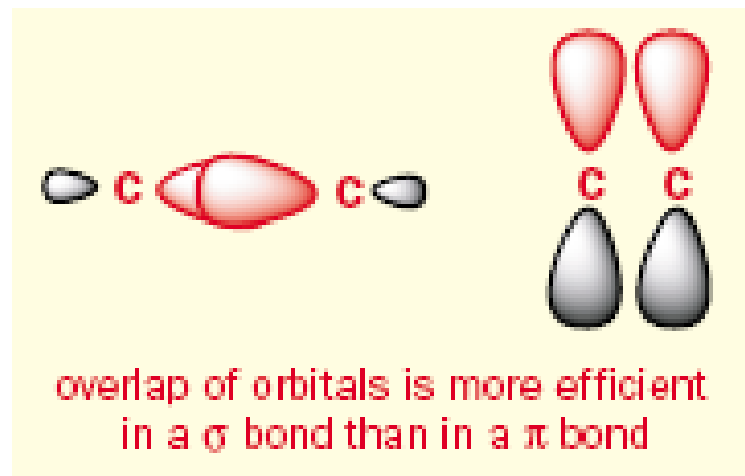
1 ligações σ e uma ligação π

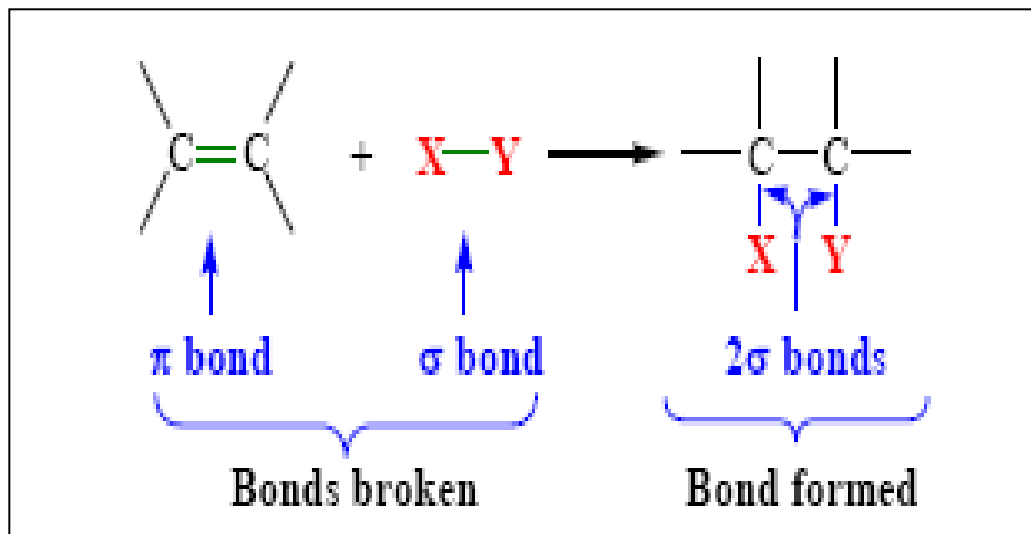
REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

Orbital antiligante

Orbital ligante

Quebra de ligação

Energia σ = 350 kJ mol^{-1}

Energia π = 260 kJ mol^{-1}

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

Nas reações de adição em alcenos, temos uma ligação π (alceno) e uma ligação σ (Nu) sendo quebradas e duas novas ligações σ sendo formadas.

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

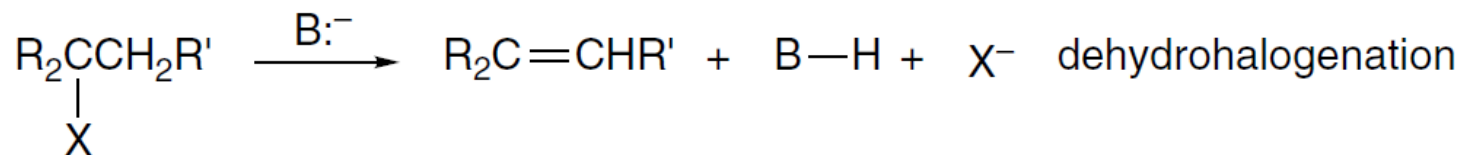
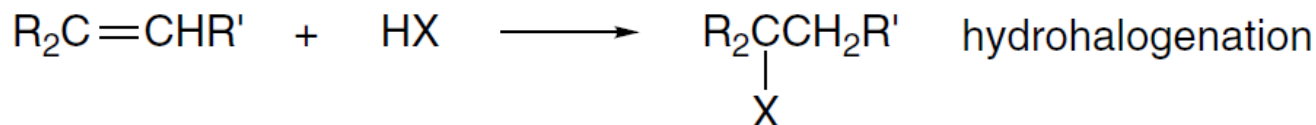
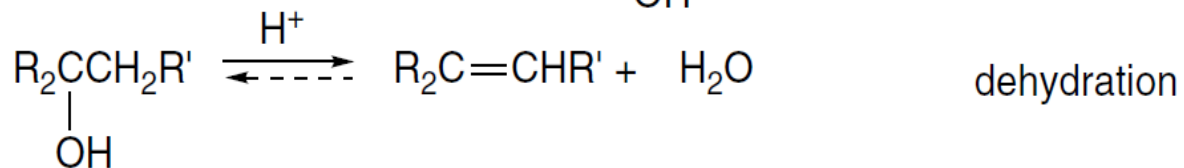
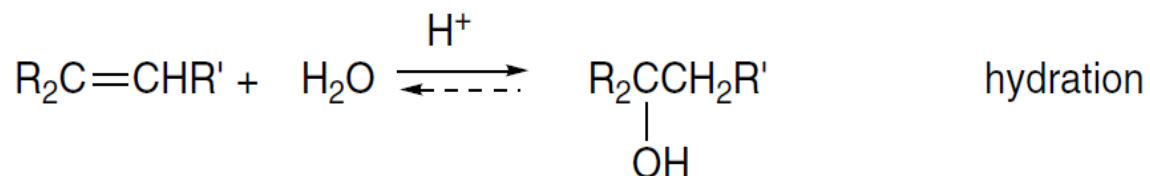
Hidratação - ADIÇÃO

Desidratação - ELIMINAÇÃO

$$R_2C{=}CHR' + H_2O \overset{H^+}{\rightleftharpoons} R_2C(OH)CH_2R'$$ hydration

$$R_2C(OH)CH_2R' \overset{H^+}{\rightleftharpoons} R_2C{=}CHR' + H_2O$$ dehydration

$$R_2C{=}CHR' + HX \longrightarrow R_2C(X)CH_2R'$$ hydrohalogenation

$$R_2C(X)CH_2R' \xrightarrow{B:^-} R_2C{=}CHR' + B{-}H + X^-$$ dehydrohalogenation

ADIÇÃO ELETROFÍLICA BIMOLECULAR Ad_E2

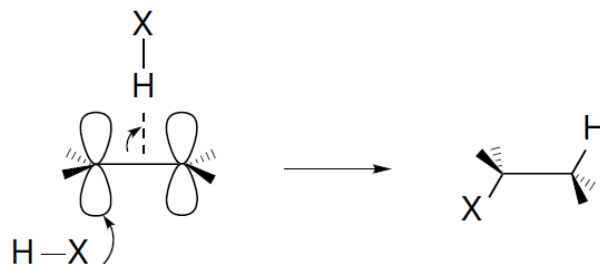
v = k [alceno] [E-Y]

Mecanismos A e B

ADIÇÃO ELETROFÍLICA TRIMOLECULAR

Ad_E3

MECANISMO CONCERTADO, ENVOLVENDO DUAS MOLÉCULAS DE E-Y

$$v = k\,[\text{alceno}]\,[\text{E-Y}]^2$$

Mecanismo D

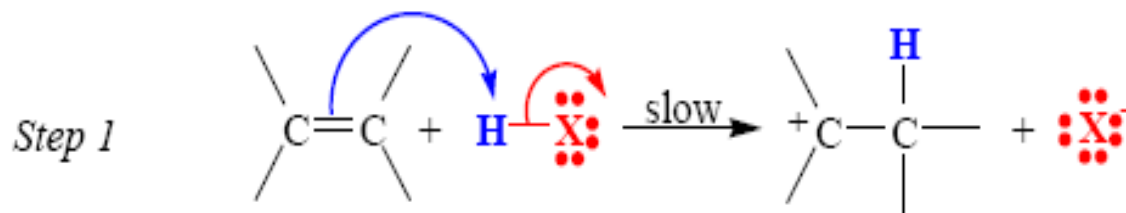
REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

MECANISMO A:

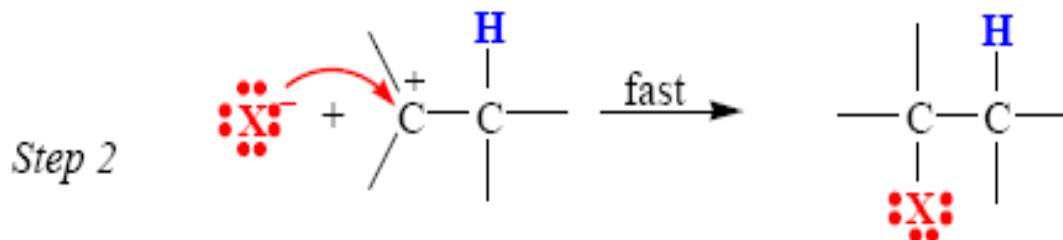
1. Complexação da ligação dupla - eletrófilo

2. Formação do carbocátion na presença do contra-íon

Step 1

slow

The π electron of the alkene form a bond with a proton from HX to form a carbocation and a halide ion.

Step 2

fast

The halide ion reacts with the carbocation by donating an electron pair; the result is an alkyl halide.

Perfil Energético

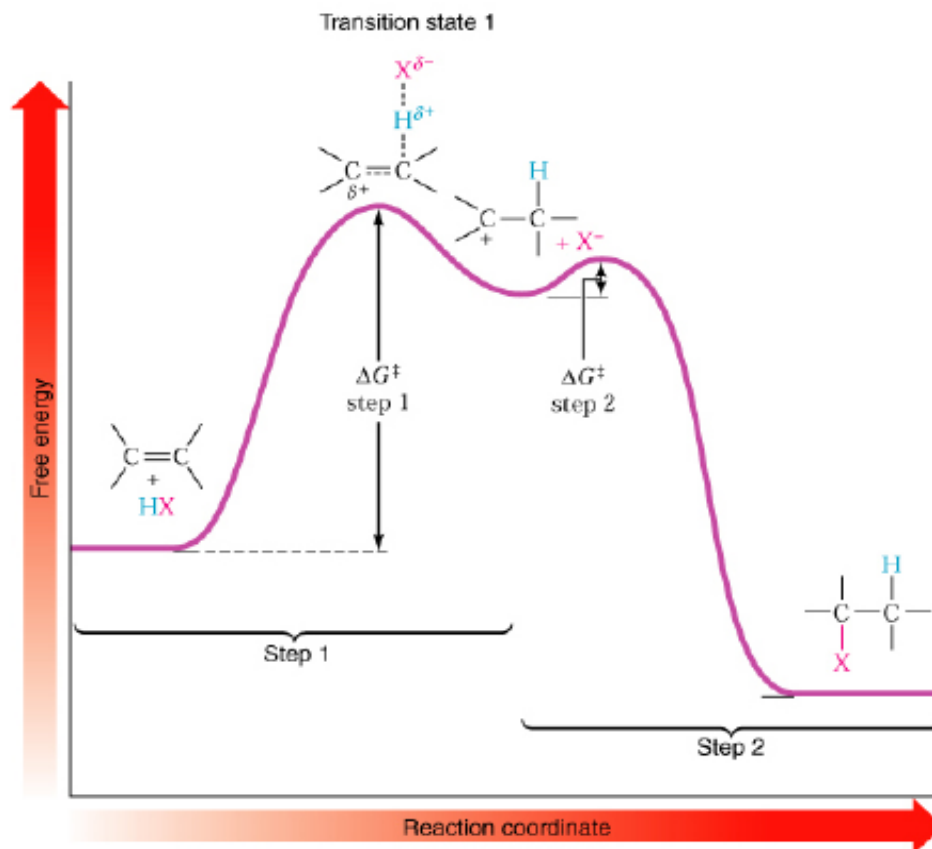
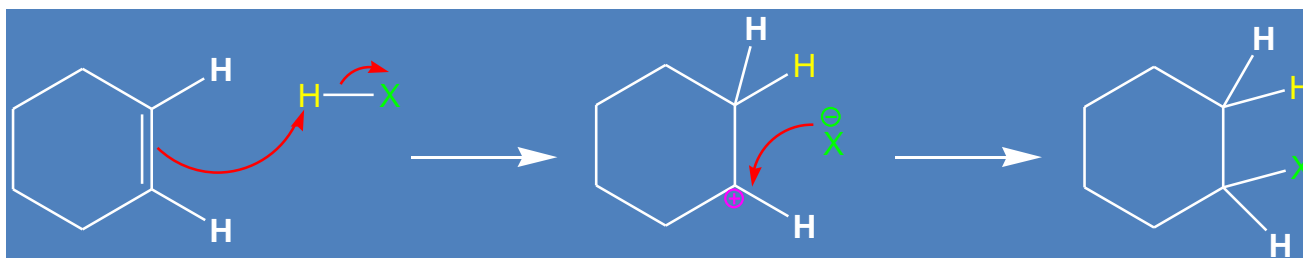



Figure 8.1 Free-energy diagram for the addition of HX to an alkene. The free energy of activation for step 1 is much larger than that for step 2.

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

ADIÇÃO DE HALETOS DE HIDROGÊNIO

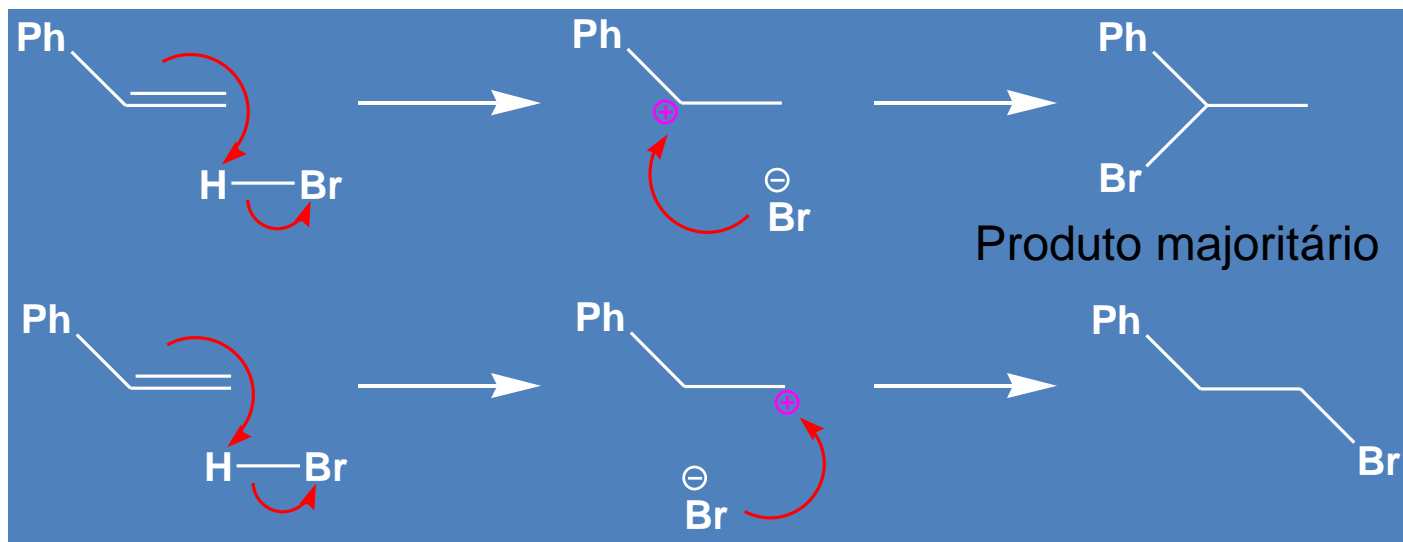
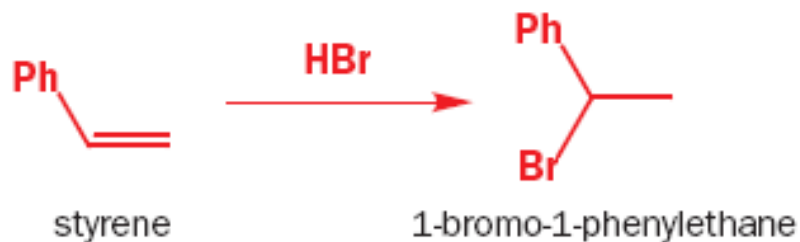
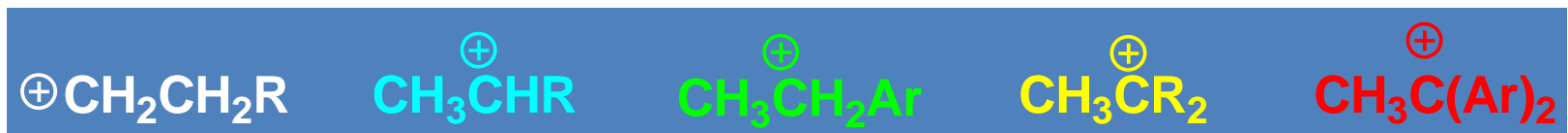
ALCENOS SIMÉTRICOS

Etapa lenta **Etapa rápida**

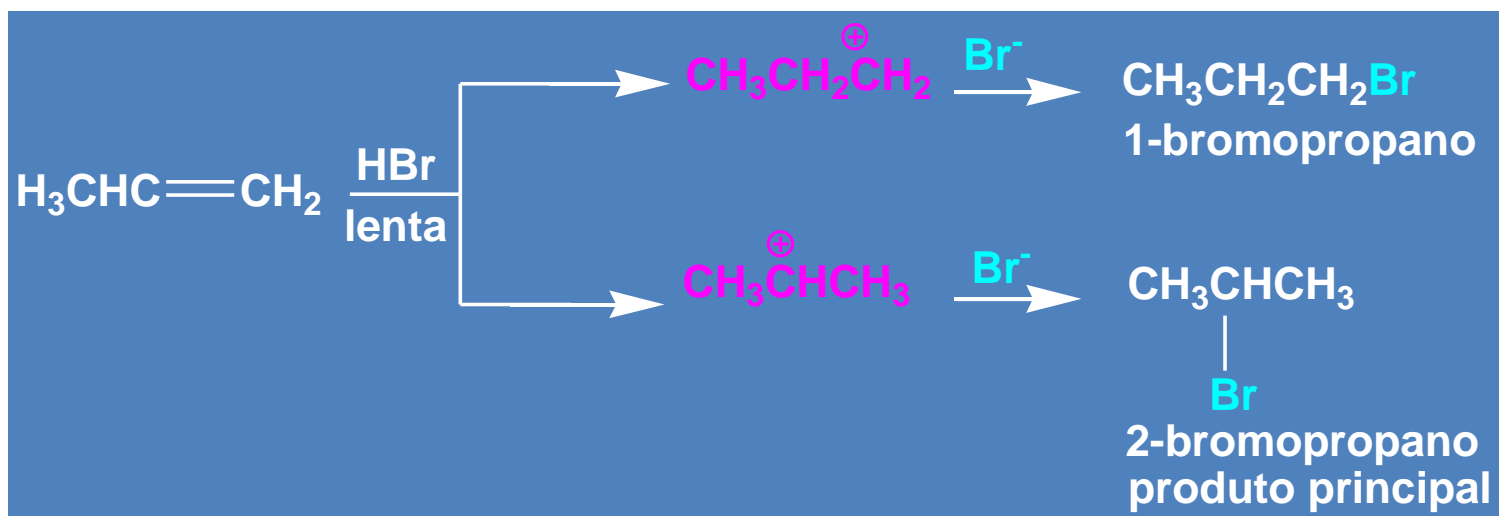
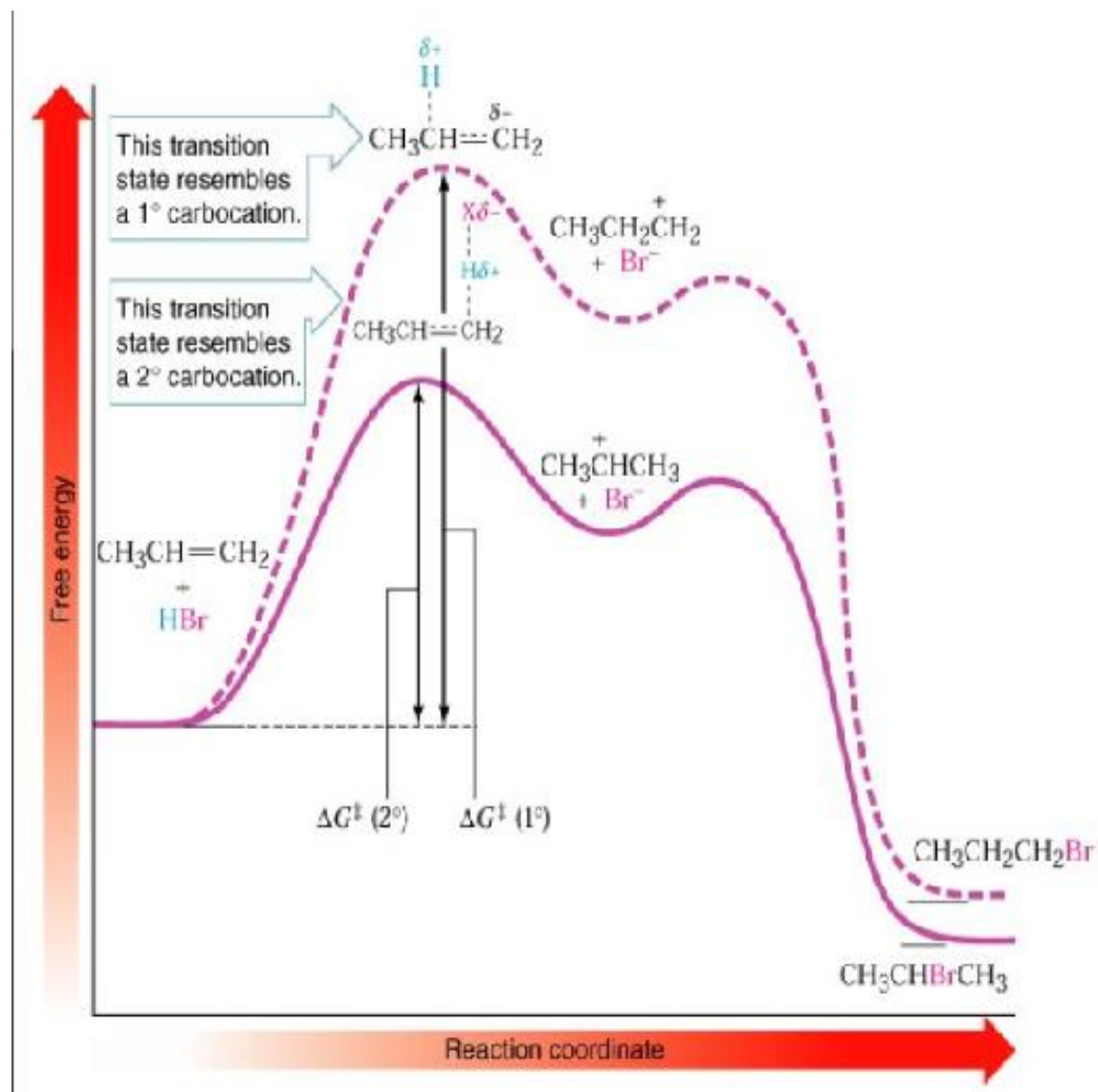
REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

ALCENOS NÃO SIMÉTRICOS

- ✓ **Regiosseletiva**
- ✓ **Formação de Carbocátion**
- ✓ **Regra de Markovnikov**

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

✓ **Regra de Markovnikov: O Hidrogênio ficará ligado ao Carbono mais hidrogenado da dupla ligação.**

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

Ordem crescente de estabilidade

Exemplo:

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

Os dois carbonos da dupla ligação e os 4 átomos ligados a eles estão todos em um plano, há então três possibilidades: Y e W entrar pelo mesmo lado (syn) lados opostos (anti).

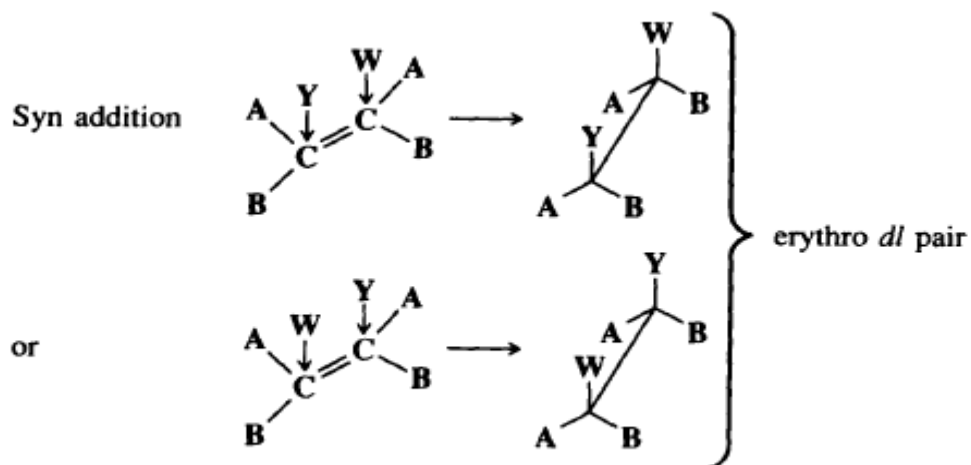
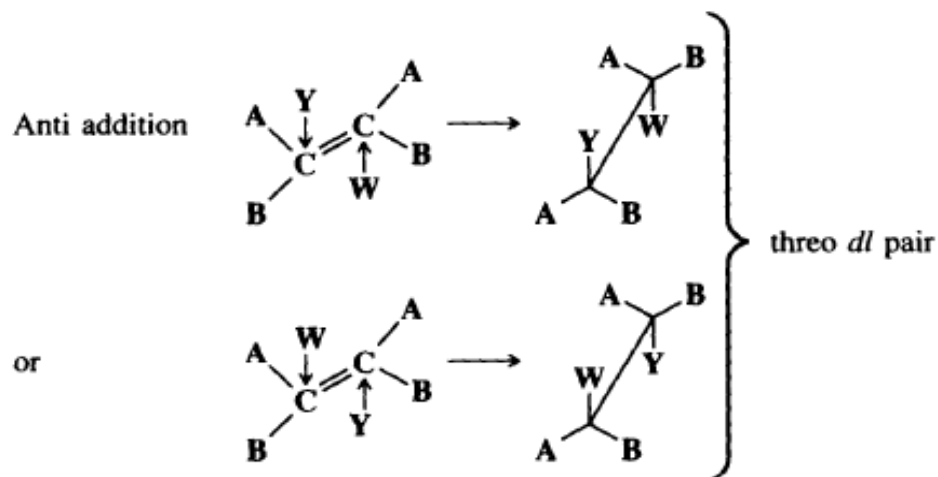
Anti addition

or

threo *dl* pair

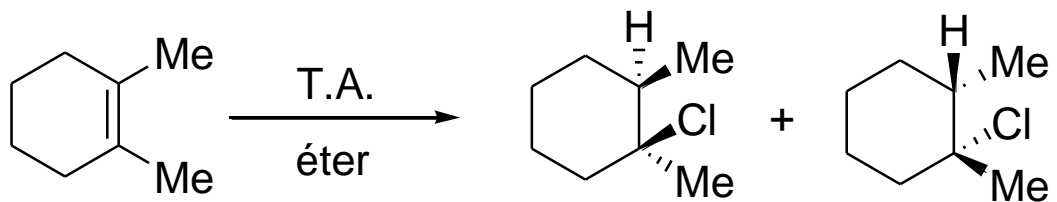
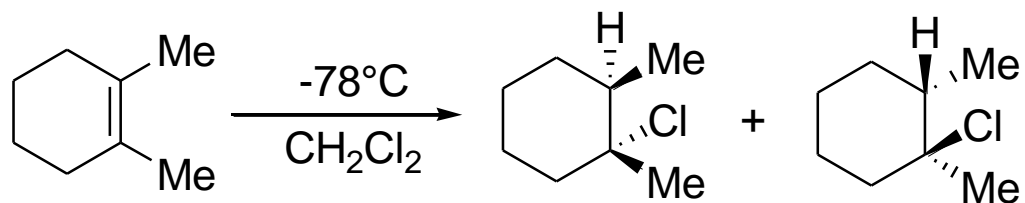
Syn addition

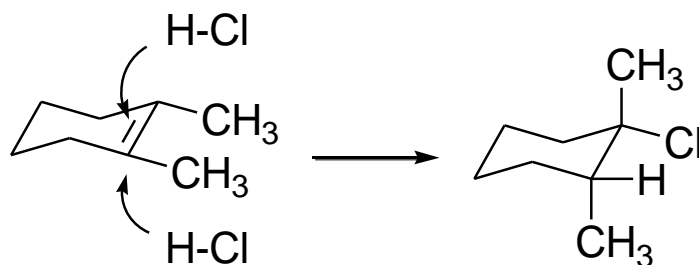
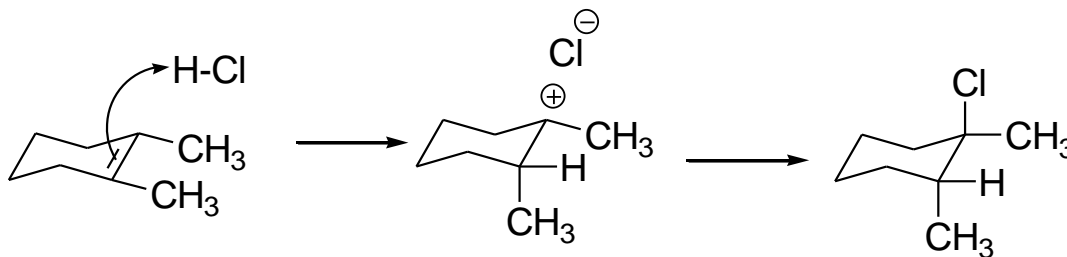
or

erythro *dl* pair

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

Temperatura modifica a estereoquímica

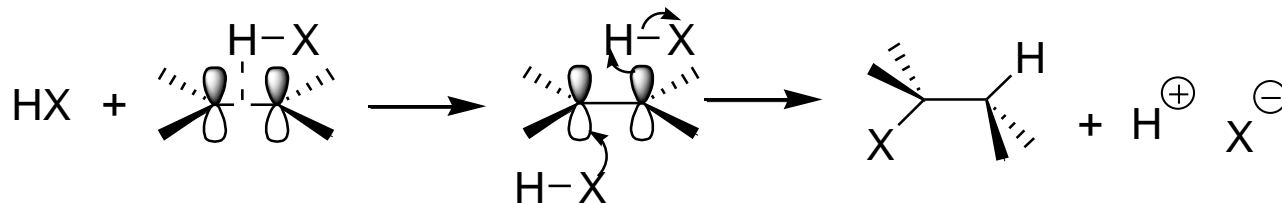
Me
Me
-78°C
CH_2Cl_2
H
Me
Cl
Me
+
H
Me
Cl
Me

Me
Me
T.A.
éter
H
Me
Cl
Me
+
H
Me
Cl
Me

Estereosseletividade nas adições eletrofílicas:

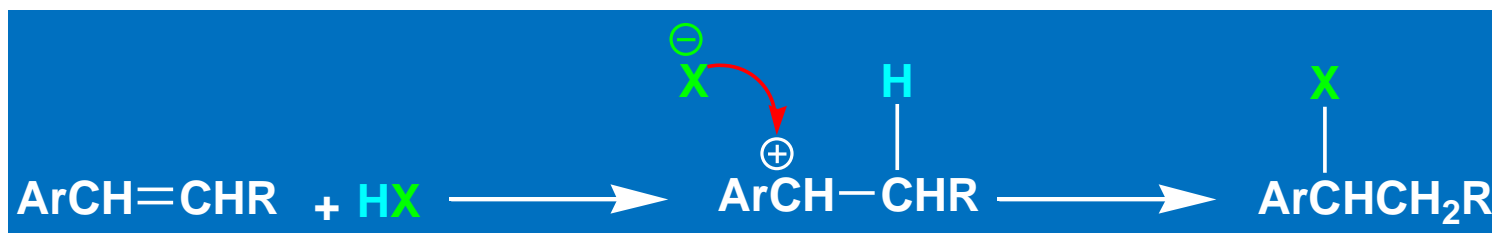
Adição Anti = mec. 3°ordem, alceno interage simultaneamente com o doador de próton e o doador de haleto.

Adição Syn = mec. Par iônico (não ocorre separação de cargas, baixas temperaturas favorecem mec. Par iônico)

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

ESTEREOQUÍMICA

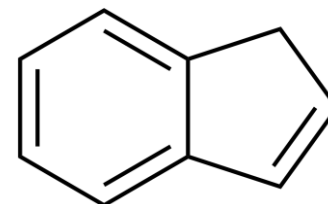
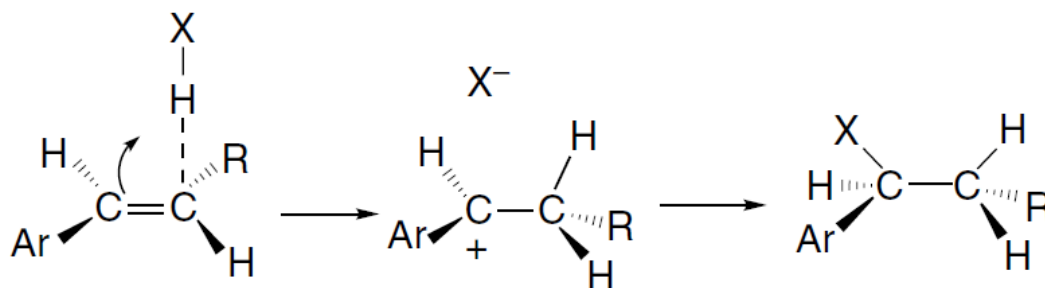
Ad_E3 ➔

HX + H–X ⟶ H–X H–X ⟶ X H + $H^{\oplus}$ $X^{\ominus}$

Adição ANTI

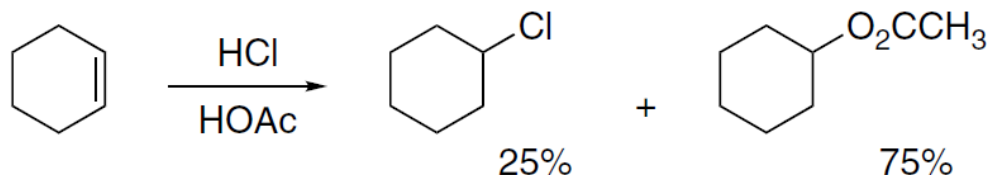
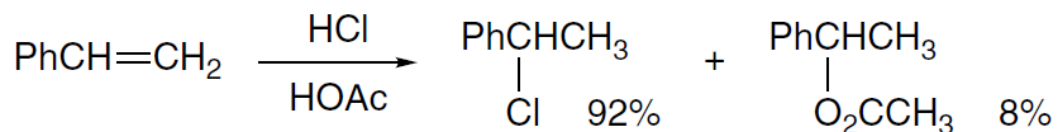
Produto majoritário

Ad_E2 par iônico➔

Adição SYN
Produto majoritário

Efeito do substrato na regioquímica

Z- e E-1-fenilpropeno, *cis*- and *trans*-ß-t-butilstireno, 1-fenyl-4-t-butilciclohexeno, and indeno dão produto syn

Efeito do substrato no produto

$$PhCH{=}CH_2 \xrightarrow[HOAc]{HCl} PhCH(Cl)CH_3 \; (92\%) + PhCH(O_2CCH_3)CH_3 \; (8\%)$$

Ciclo-hexeno $\xrightarrow[HOAc]{HCl}$ cloreto de ciclo-hexila (Cl) 25% + acetato de ciclo-hexila (O_2CCH_3) 75%

Migração – Rearranjo carbocátion

$$(CH_3)_2CHCH{=}CH_2 \xrightarrow[CH_3NO_2]{HCl} (CH_3)_2CHCH(Cl)CH_3 + (CH_3)_2CCl\,CH_2CH_3$$

40% 60%

Secundário x terciário

$$(CH_3)_3CCH{=}CH_2 \xrightarrow[CH_3NO_2]{HCl} (CH_3)_2CCl\,CH(CH_3)_2 + (CH_3)_3CCH(Cl)CH_3$$

83% 17%

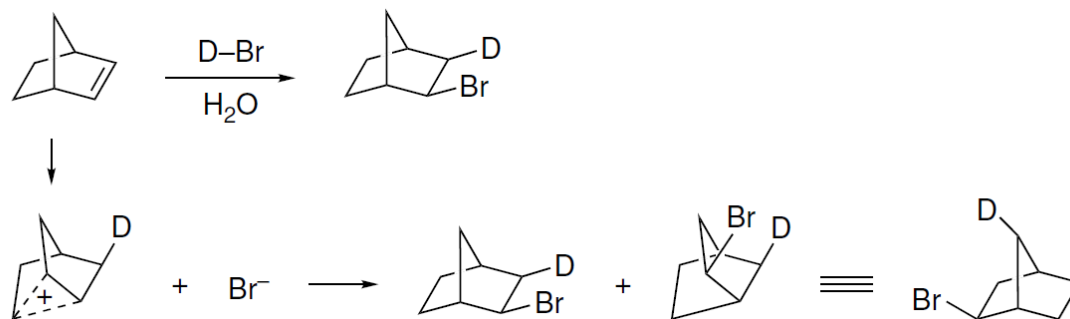
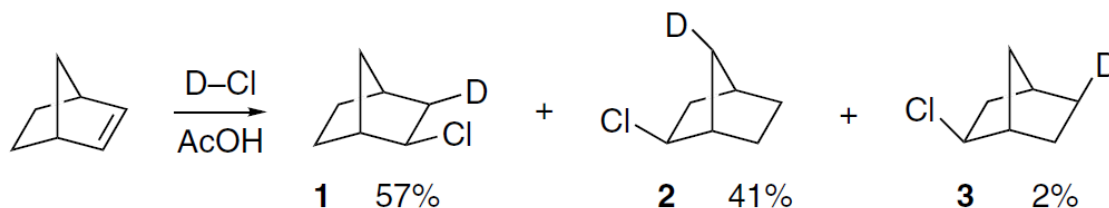
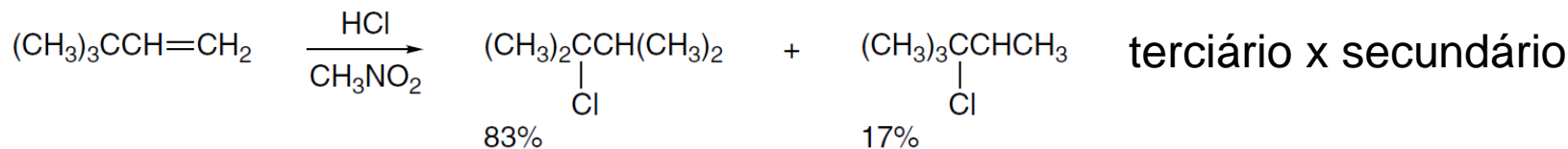
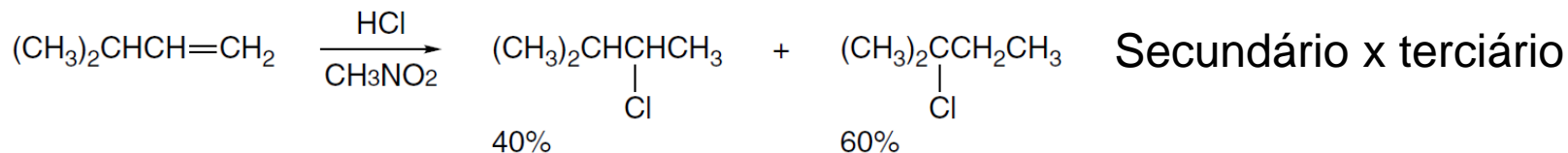
terciário x secundário

D–Cl, AcOH

D, Cl, **1** 57% + Cl, D, **2** 41% + Cl, D, **3** 2%

D–Br, H_2O

D, Br

D, + Br⁻ → D, Br + Br, D ≡ D, Br

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

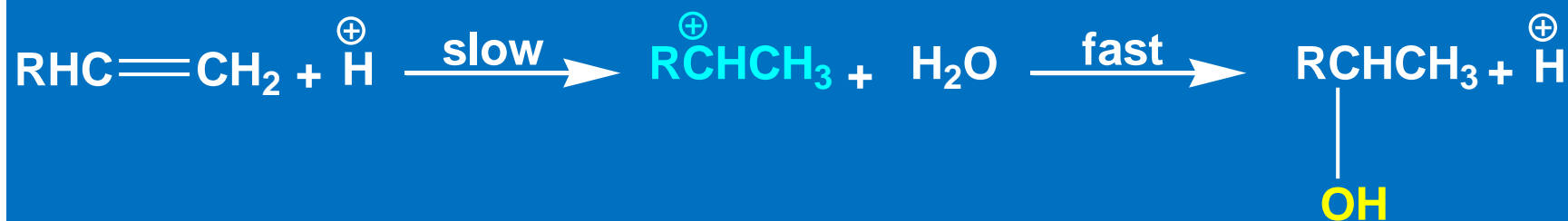
HIDRATAÇÃO CATALISADA POR ÁCIDO

Segue a Regra de **Markovnikov**

Formação do **álcool mais substituído**

Formação do **carbocátion**

Reação facilitada por **substituintes** que **estabilizarem** o **carbocátion**

$$RHC{=}CH_2 + H^{\oplus} \xrightarrow{\text{slow}} R\overset{\oplus}{C}HCH_3 + H_2O \xrightarrow{\text{fast}} RCH(OH)CH_3 + H^{\oplus}$$

Protonação do alceno - etapa determinante da velocidade da reação

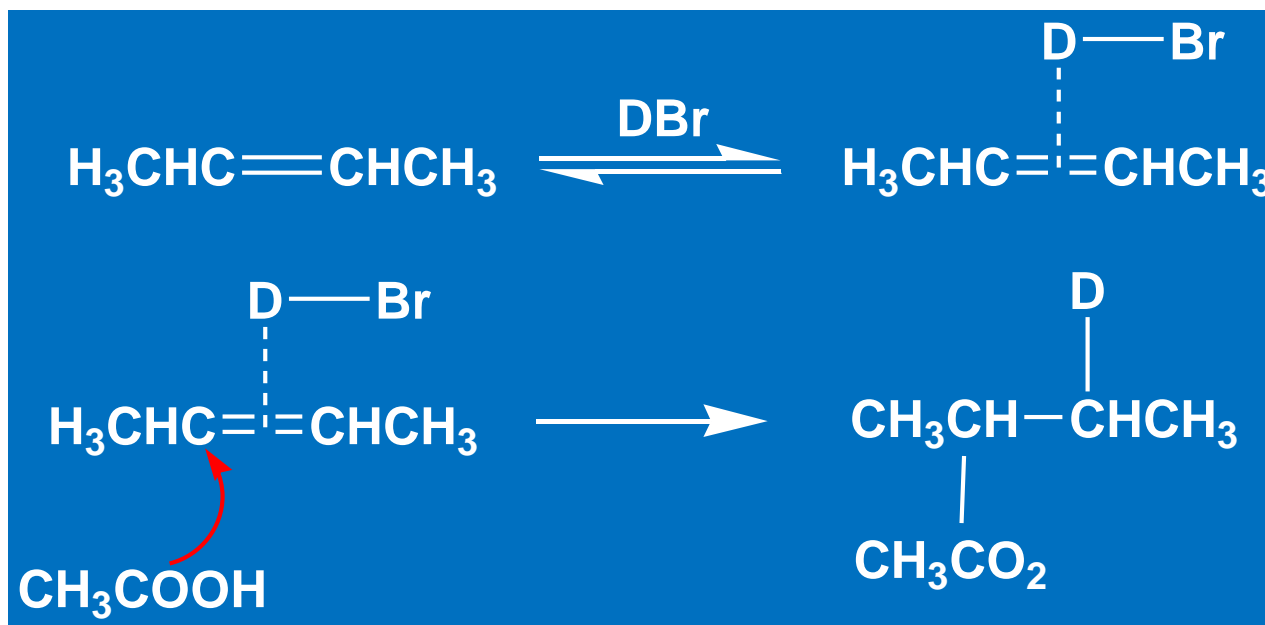
Exemplos de Adição

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

Solventes nucleofílicos podem ser adicionados

ÁCIDOS FRACOS (pouco ou não ionizados – Acido acético, precisa da adição de ácido como catalisador)

ANTI

Ad_E3 → **v = k [alceno] [solvente] [DBr]**

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

ÁCIDOS FORTES (ionizados, faz a catalise ácida e atua como nucleófilo)

$$H_3CHC{=}CHCH_3 \xrightarrow{CF_3SO_3D} CH_3\overset{\oplus}{C}H\underset{D}{C}HCH_3 \xrightarrow{CH_3COO^{\ominus}} CH_3CH(CH_3CO_2){-}CH(D)CH_3$$

Ad_E2 → v = k [alceno] [H^+]

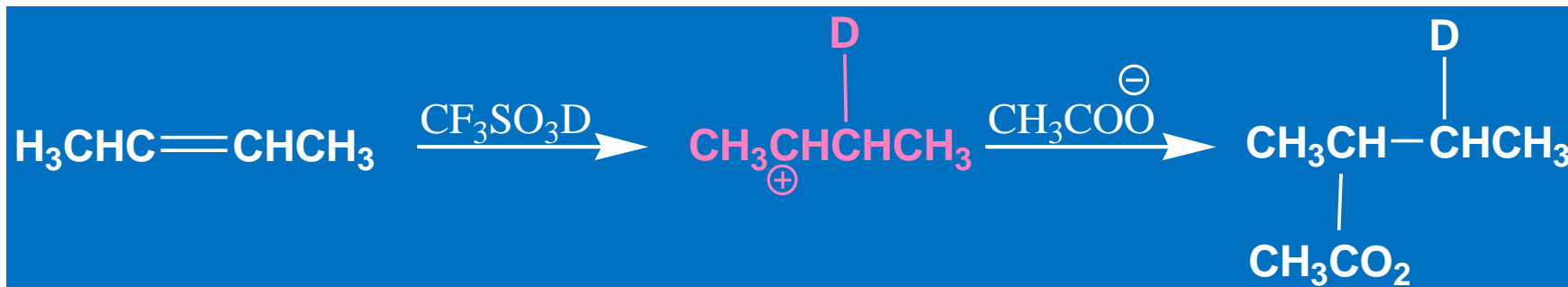
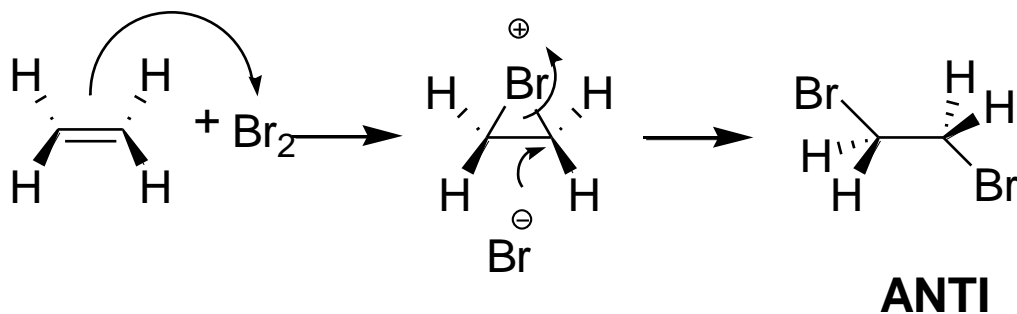



Table 5.1. Rates of Alkene Hydration in Aqueous Sulfuric Acid[a]

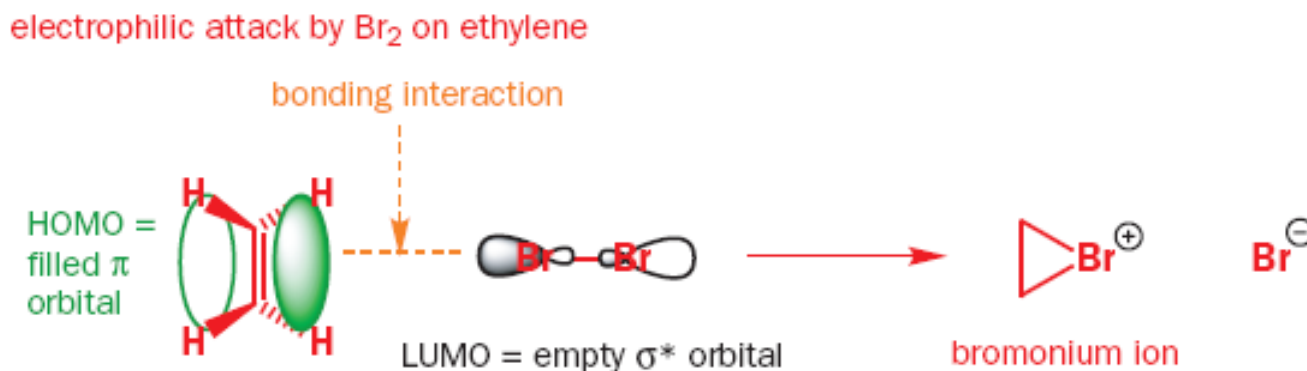
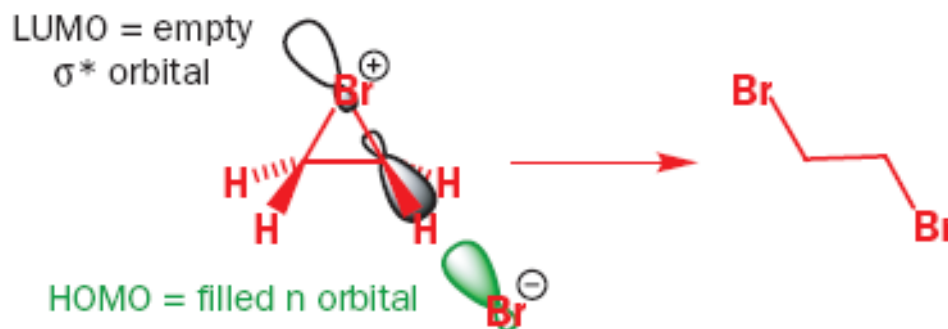
Alkene	$k_2 (M^{-1} s^{-1})$	k_{rel}
$CH_2{=}CH_2$	1.56×10^{-15}	1
$CH_3CH{=}CH_2$	2.38×10^{-8}	1.6×10^{7}
$CH_3(CH_2)_3CH{=}CH_2$	4.32×10^{-8}	3.0×10^{7}
$(CH_3)_2C{=}CHCH_3$	2.14×10^{-3}	1.5×10^{12}
$(CH_3)_2C{=}CH_2$	3.71×10^{-3}	2.5×10^{12}
$PhCH{=}CH_2$	2.4×10^{-6}	1.6×10^{9}

a. W. K. Chwang, V. J. Nowlan, and T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7233 (1977).

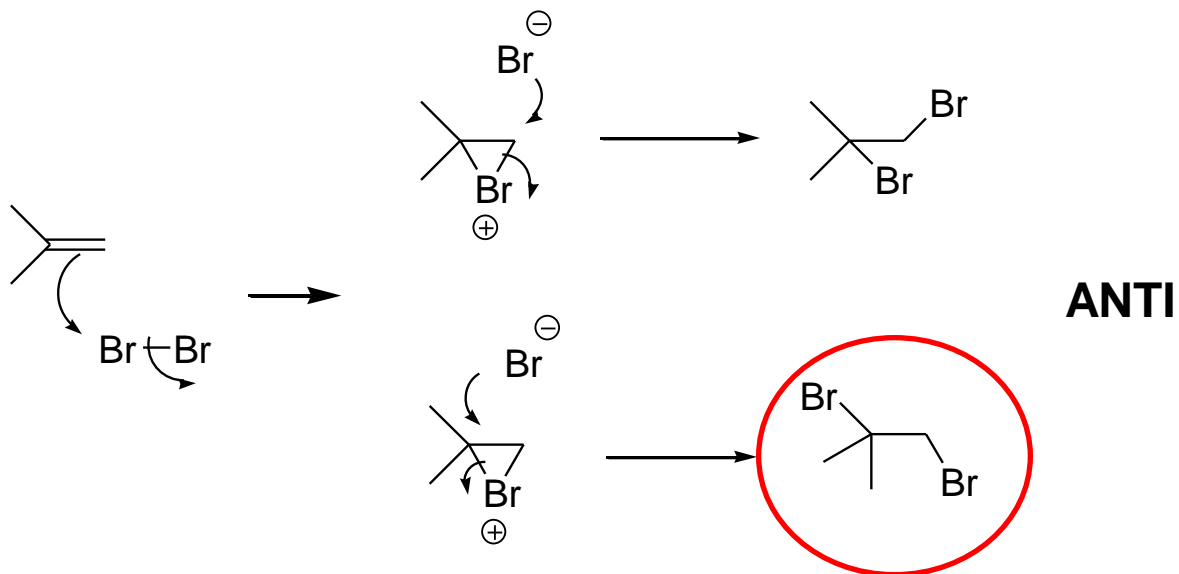
ADIÇÃO DE HALOGÊNIOS

BROMAÇÃO

Formação do íon bromônio

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

Orbitais envolvidos no ataque eletrofílico

Orbitais envolvidos no ataque do Br^- ao íon bromônio

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

Alcenos Não-Simétricos

Íon bromônio assimétrico abre regiosseletivamente

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

Alcenos com substituintes iguais

H H + Br_2 → Br⁺ → Br—C—H / H—C—Br + H—C—Br / Br—C—H

CIS

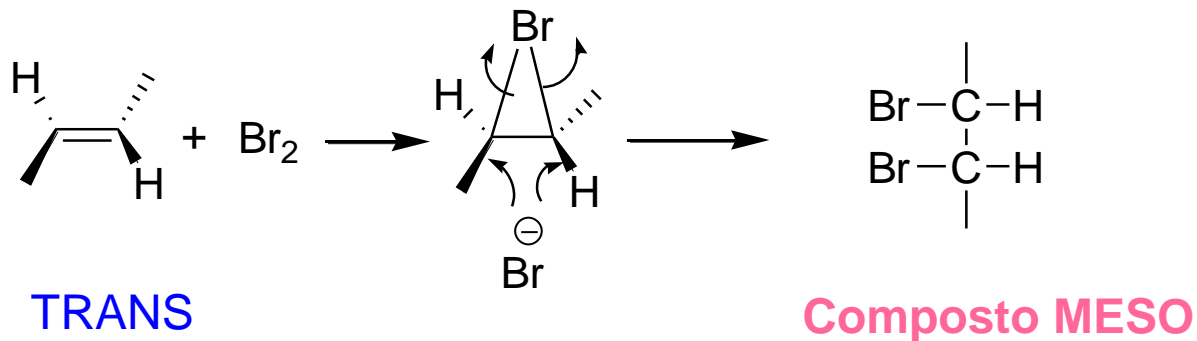
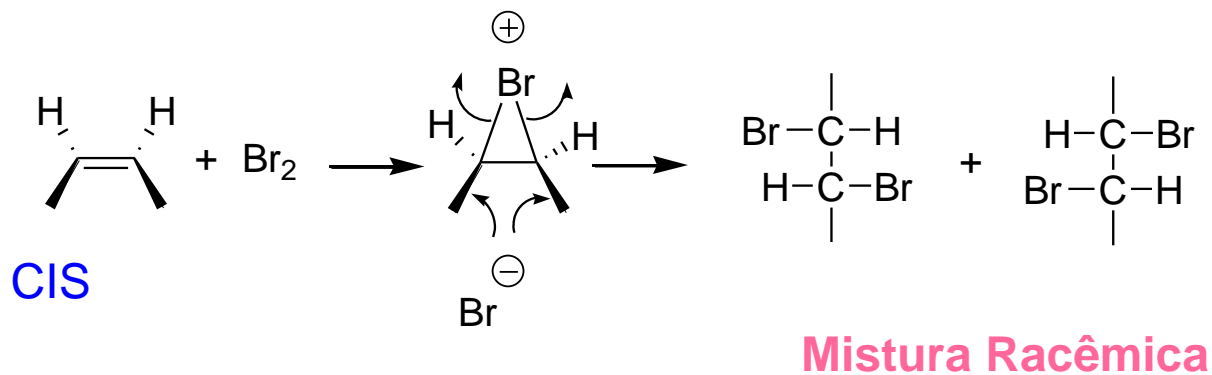
Br⁻

Mistura Racêmica

H H + Br_2 → Br⁺ → Br—C—H / Br—C—H

TRANS

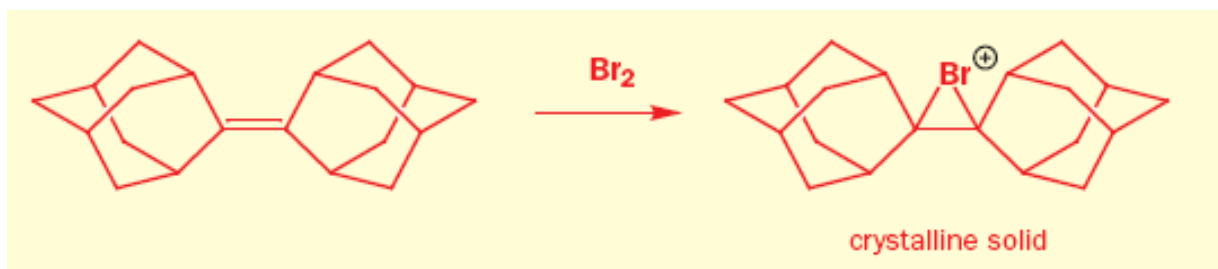
Br⁻

Composto MESO

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

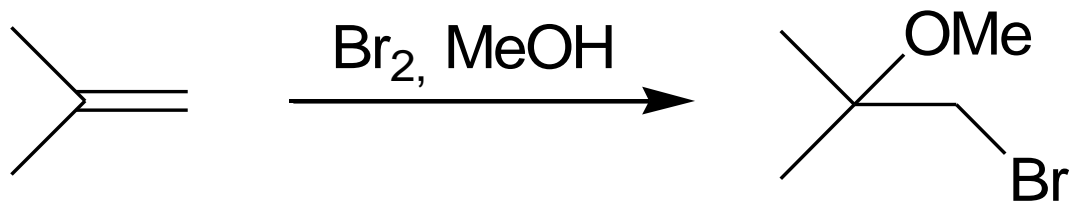
Íon Bromônio

Br_2

$Br^{\oplus}$

crystalline solid

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

Ataque nucleofílico pelo solvente

na presença de Br_2

Br_2, MeOH

OMe

Br

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

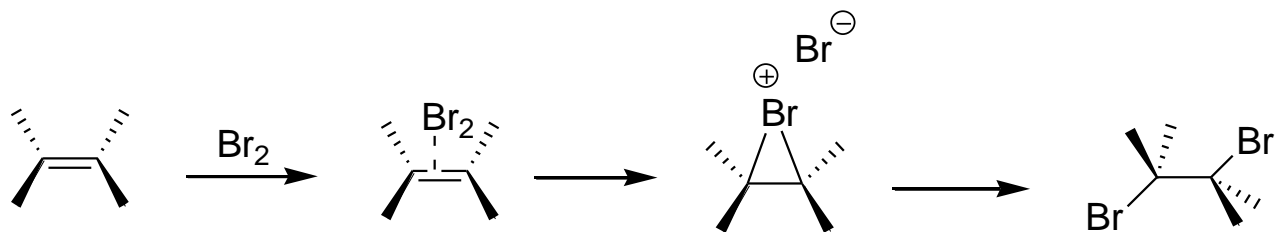
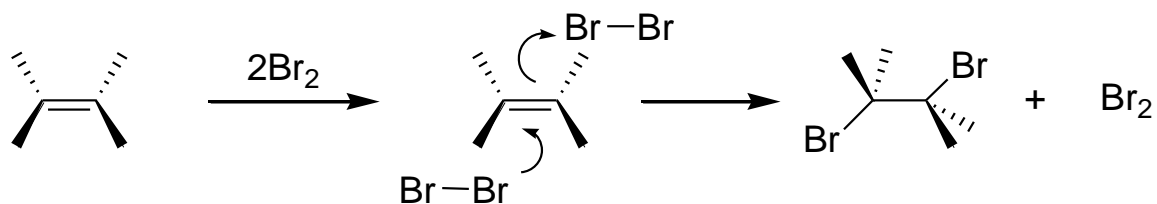
Adição de Br_2

Br_2 → ... → Br^+ Br^- → Br, Br

Ad_E2 → $v = k\,[\text{alceno}]\,[Br_2]$

Excesso de Br_2

$2Br_2$ → Br—Br, Br—Br → Br, Br + Br_2

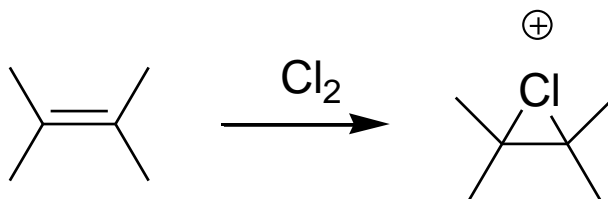
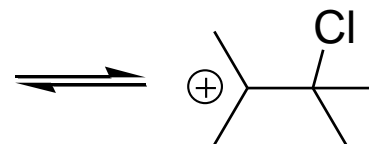
Ad_E3 → $v = k\,[\text{alceno}]\,[Br_2]^2$

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

CLORAÇÃO

Formação do clorônio | **Formação do carbocátion**

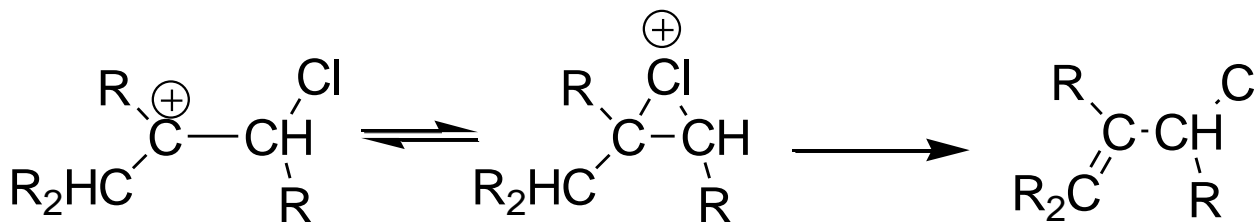
Cl_2

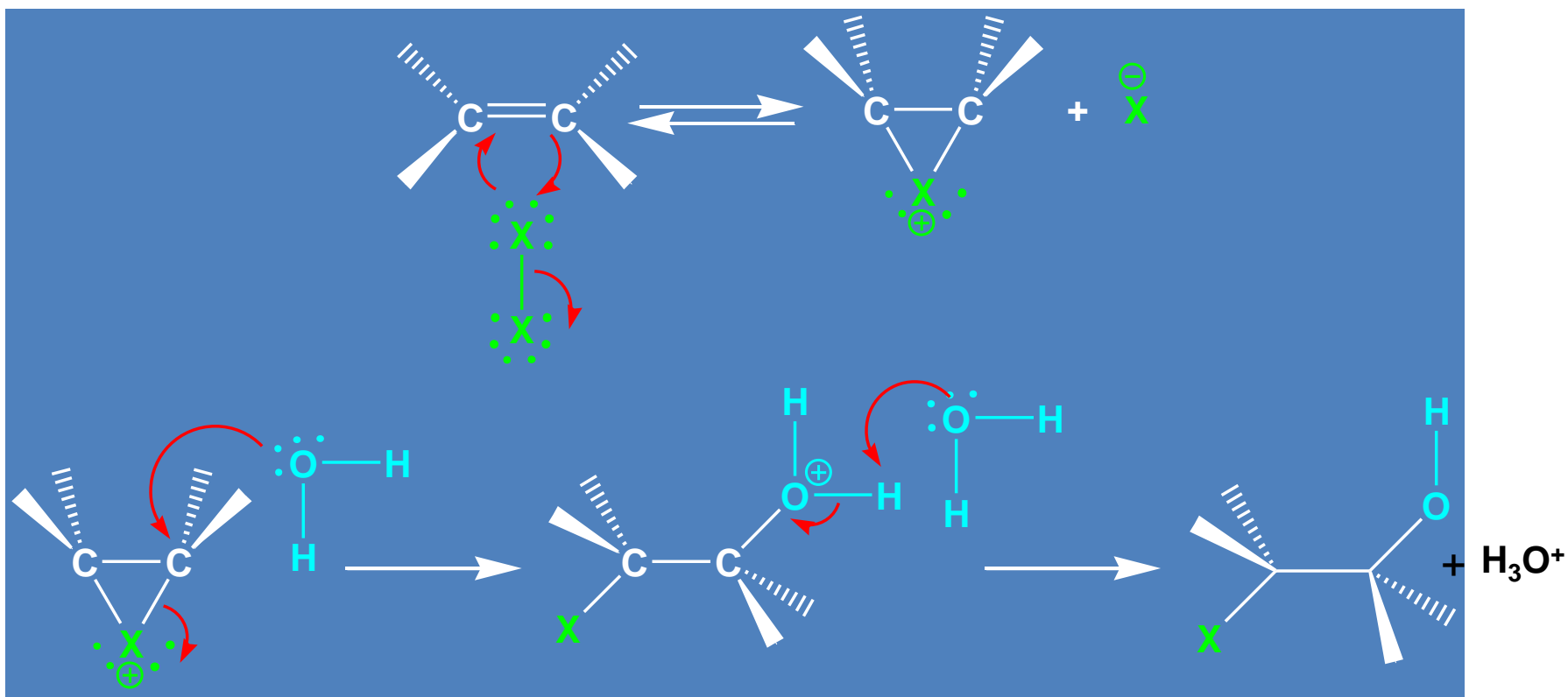
Cl

Cl

FORMAÇÃO DE REARRANJOS

R, R_2HC, C, CH, Cl, R

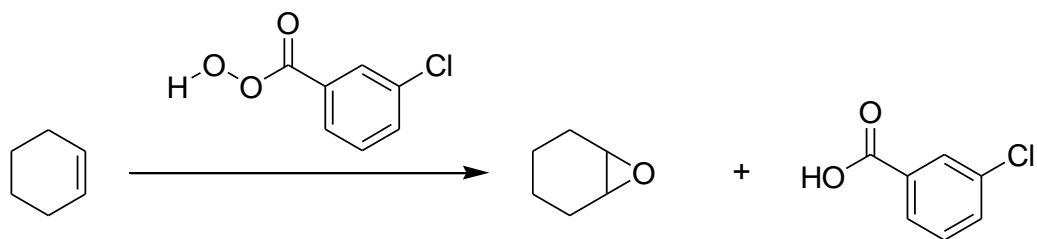
R, R_2HC, C, CH, Cl, R

R, R_2C, C, CH, Cl, R

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

ADIÇÃO DE X_2 + H_2O - HIDROALOGENAÇÃO

HALOIDRINA

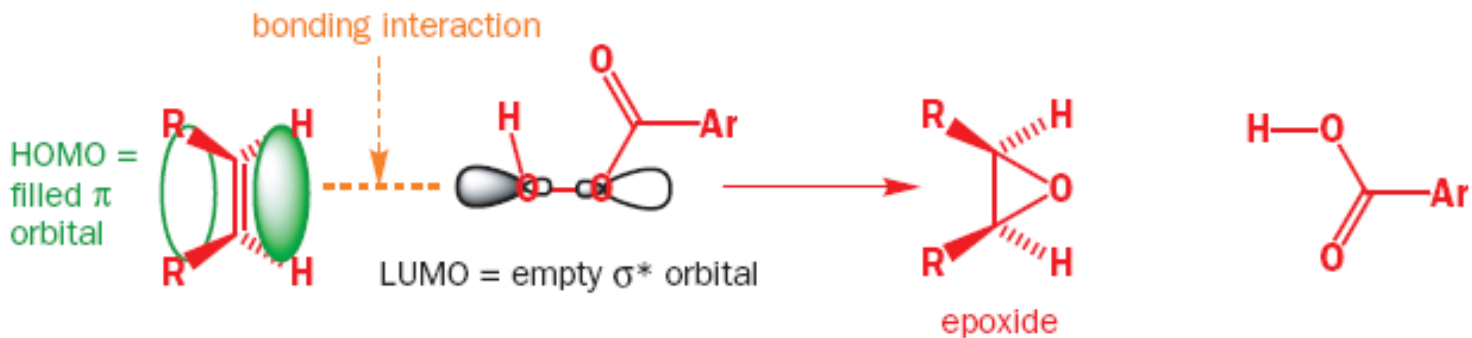
ANTI

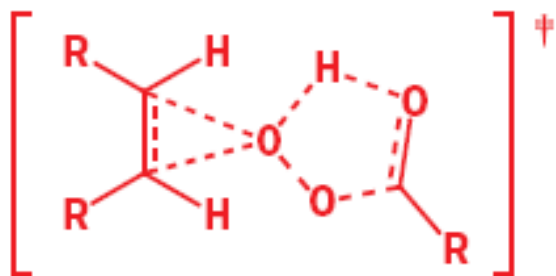
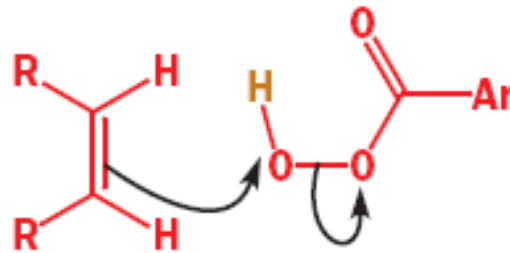
REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

EPÓXIDOS A PARTIR DE ALCENOS

electrophilic attack by a peroxy-acid on an alkene

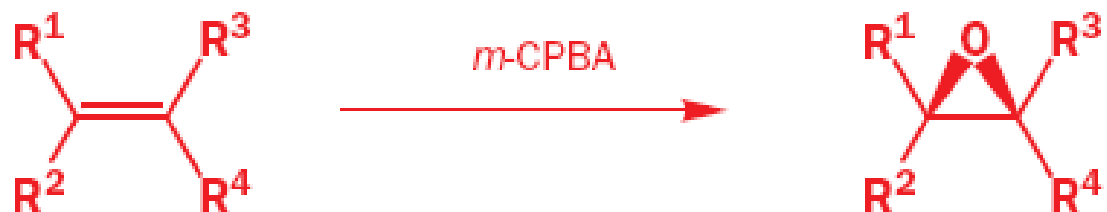
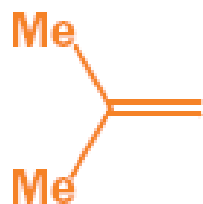
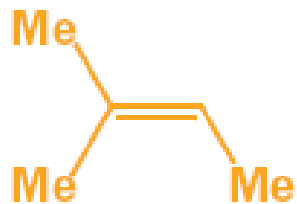
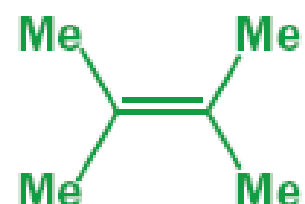
bonding interaction

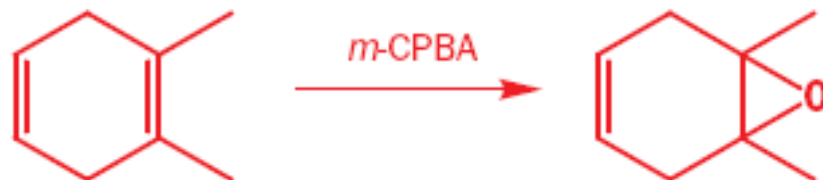
HOMO = filled π orbital

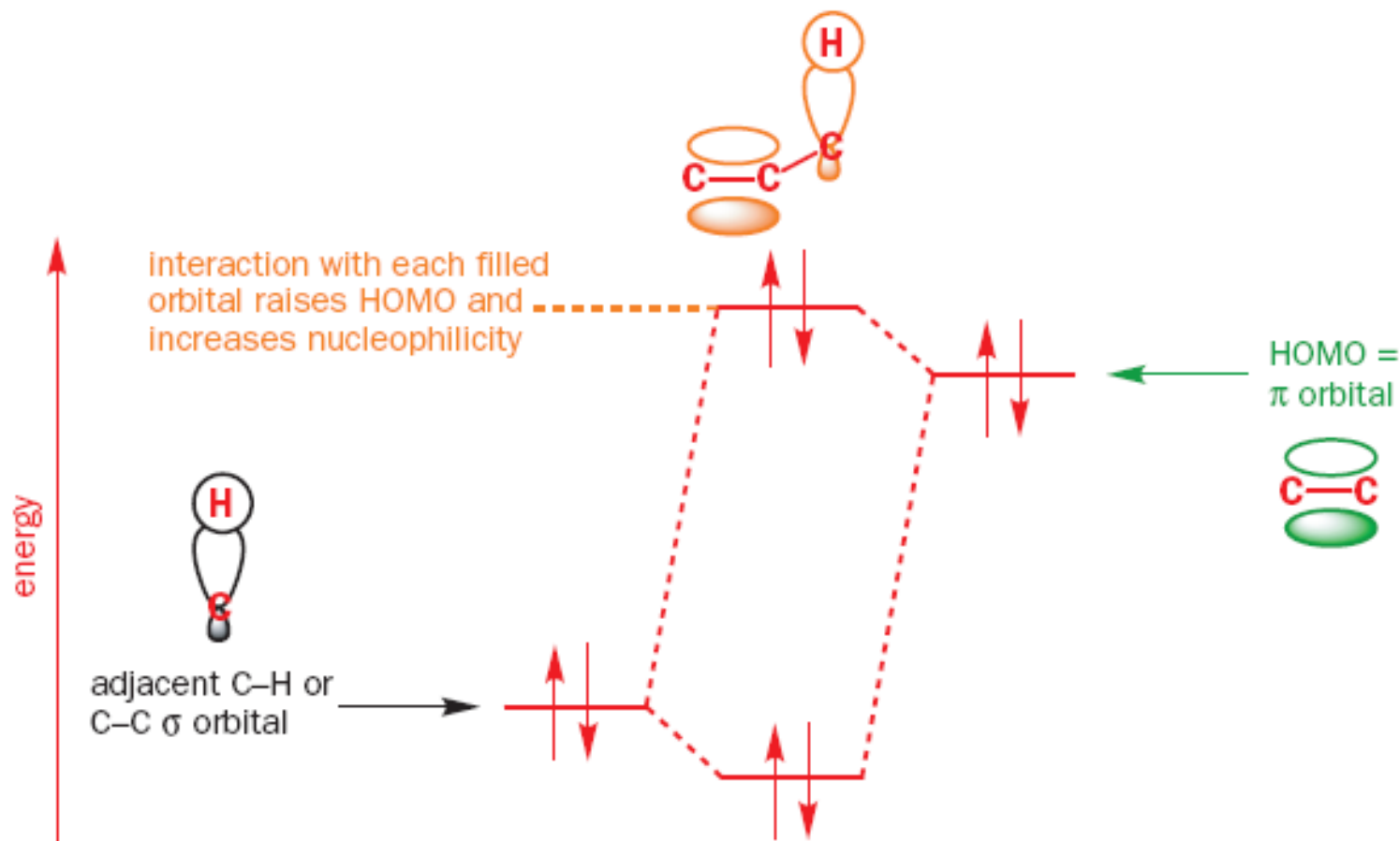
LUMO = empty σ^* orbital

epoxide

MECANISMO

transition state for epoxidation

As duas ligações C-O são formadas pela mesma face do carbono

Velocidade relativa da epoxidação

Então:

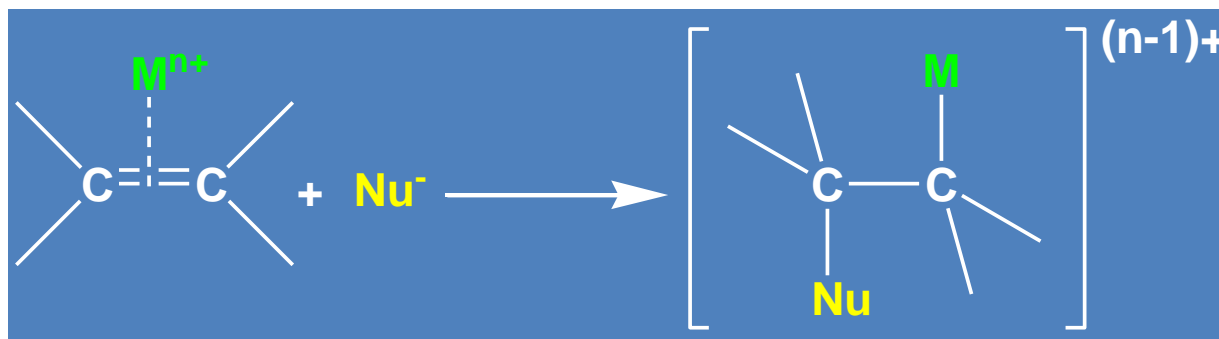
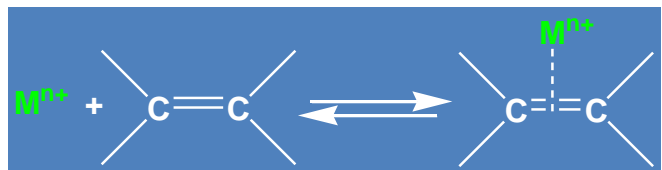
Dupla ligação mais substituída reage mais rapidamente

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

O aumento da nucleofilicidade da dupla ligação deve-se a interação C=C com a C-H adjacente

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

ADIÇÃO ELETROFÍLICA ENVOLVENDO ÍONS METÁLICOS

Complexo ALCENO-METAL

M^{n+}

C C + Nu^- → [C—C (M) (Nu)] $^{(n-1)+}$

Reação bem caracterizada → CÁTION MERCÚRIO

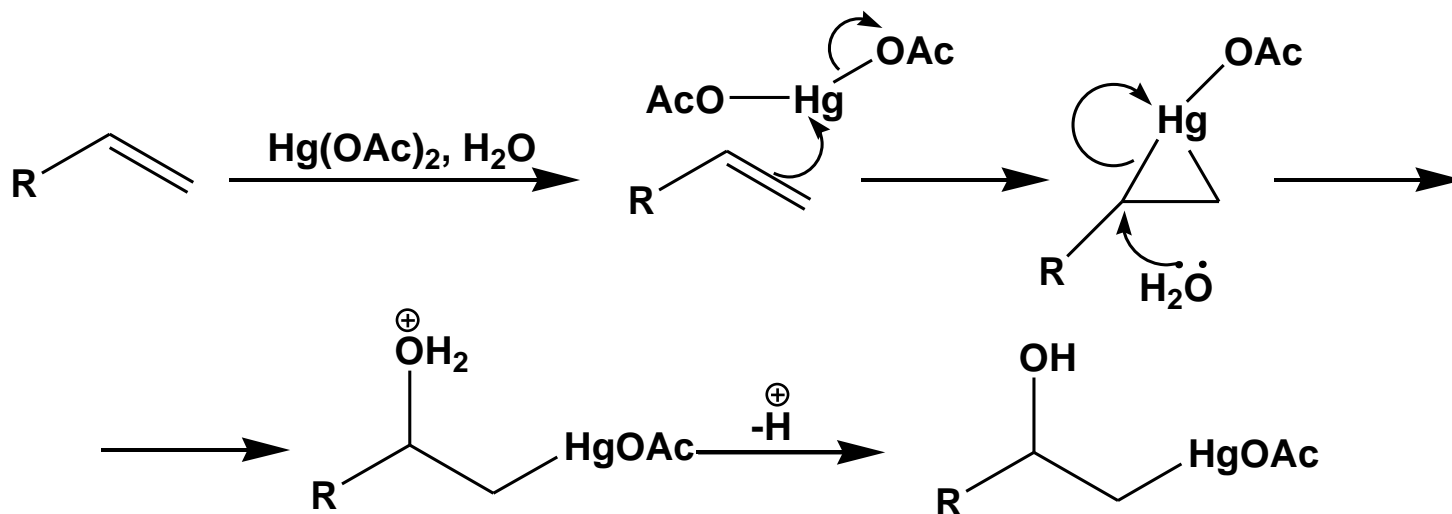
Hg^{2+}

Pode ser usado CHUMBO

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

OXIMERCURAÇÃO

NUCLEÓFILO ➡ **Água ou álcool**

$Hg^{+}X$ e $Hg^{2+}X$ ➡ **Ácidos fracos, altamente polarizável**

R–CH=CH₂ $\xrightarrow{Hg(OAc)_2,\ H_2O}$ AcO–Hg–OAc (alceno) ⟶ íon mercurínio (Hg–OAc, ataque de $H_2\ddot{O}$) ⟶ R–CH($\overset{\oplus}{O}H_2$)–CH₂–HgOAc $\xrightarrow{-H^{\oplus}}$ R–CH(OH)–CH₂–HgOAc

CONVERSÃO DE ALCENOS A DIÓIS

FORMAÇÃO DE GLICÓIS

$KMnO_4$

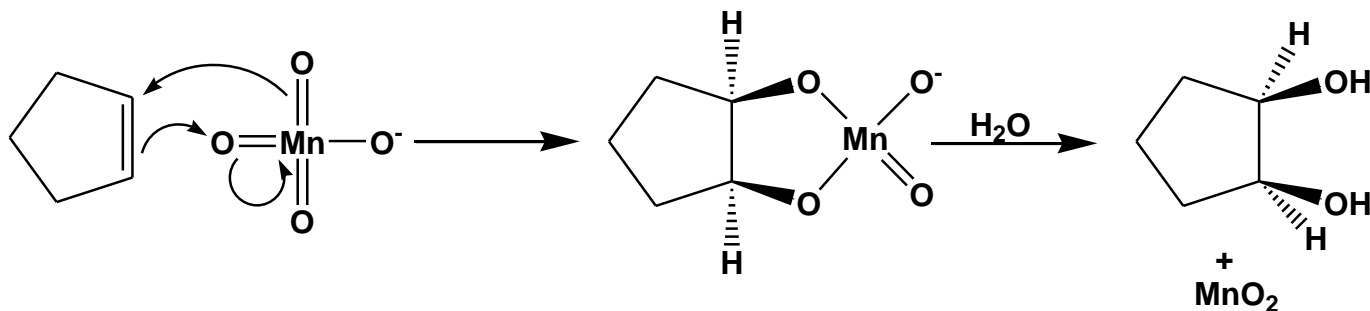
H_2O

+ MnO_2

INTERMEDIÁRIO CÍCLICO

SYN

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

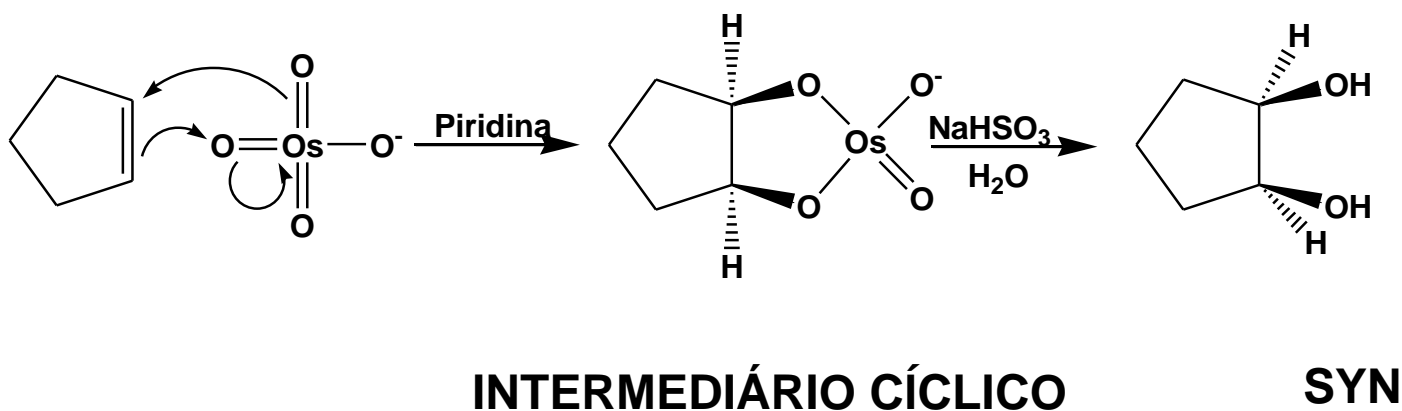
OsO_4

Quantidade catalítica

Piridina

$NaHSO_3$

H_2O

INTERMEDIÁRIO CÍCLICO

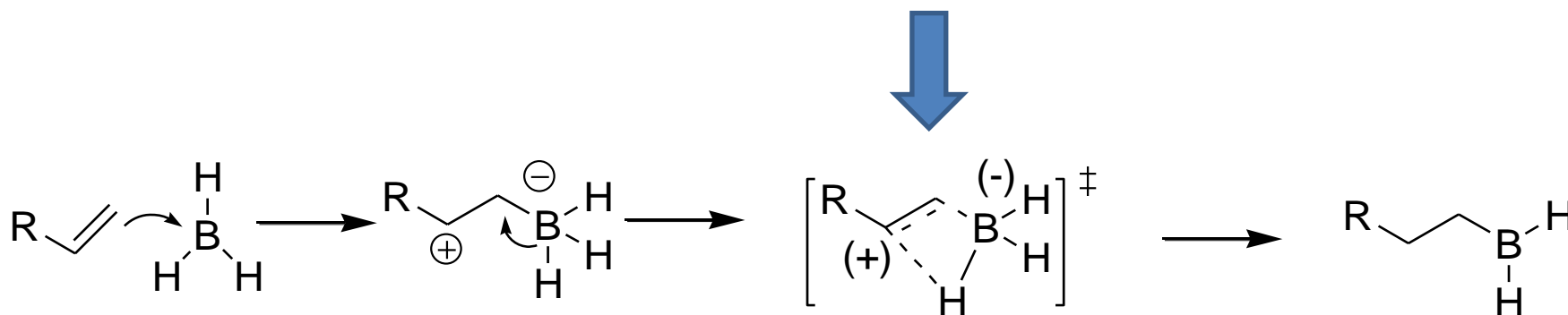
SYN

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

HIDROBORAÇÃO

BORO

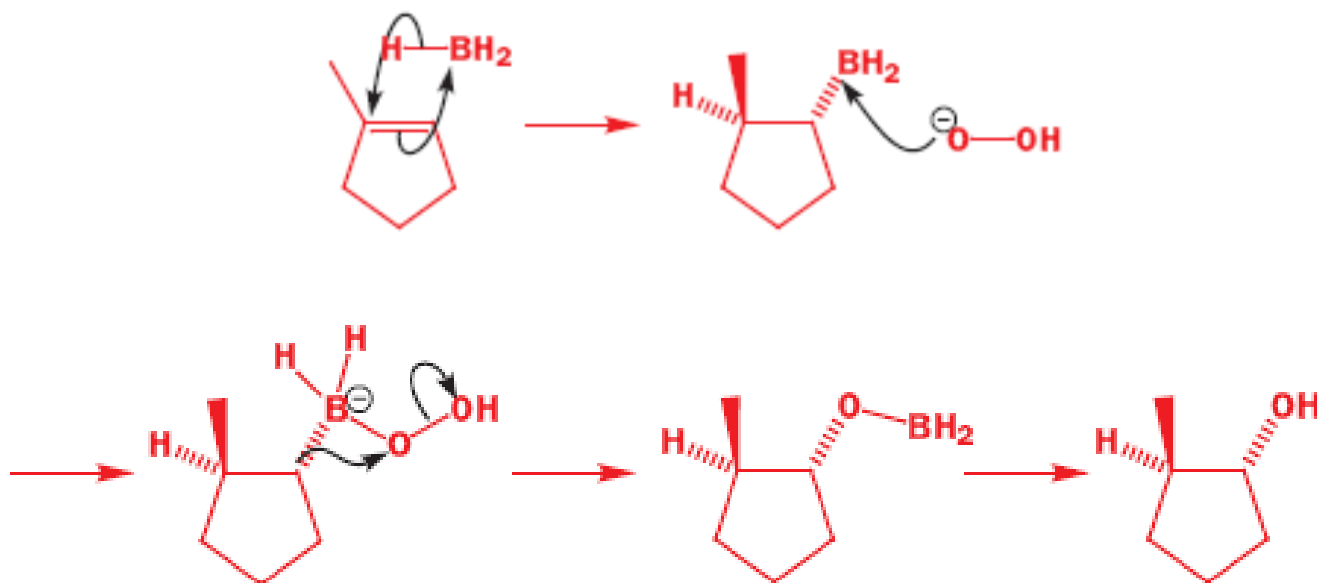
REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

REAÇÃO REGIOESPECÍFICA - **ANTI MARKOVNIKOV**

REAÇÃO ALTAMENTE ESTEREOSSELETIVA - **SYN**

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

Exemplo:

HIDRATAÇÃO

ANTI - MARKOVNIKOV

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

O homo do dieno possui maior energia do que o homo do eteno, portanto o dieno é mais reativo com eletrófilos.

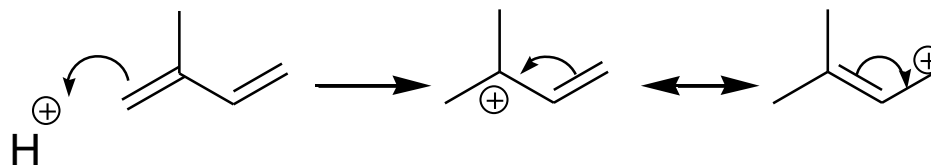
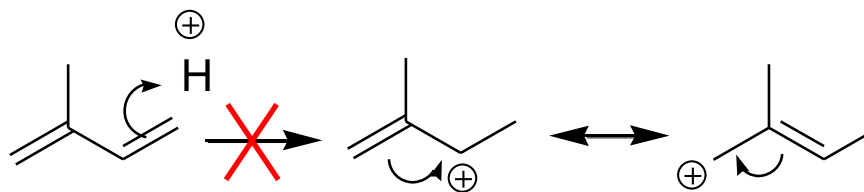
O lumo do butadieno possui menor energia do que o lumo do eteno, portanto o alcadieno é mais reativo com nucleófilos.

ADIÇÃO DE HALETOS DE HIDROGÊNIO A DIENOS

Situação 1

H

Situação 2

H

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

Situação 1

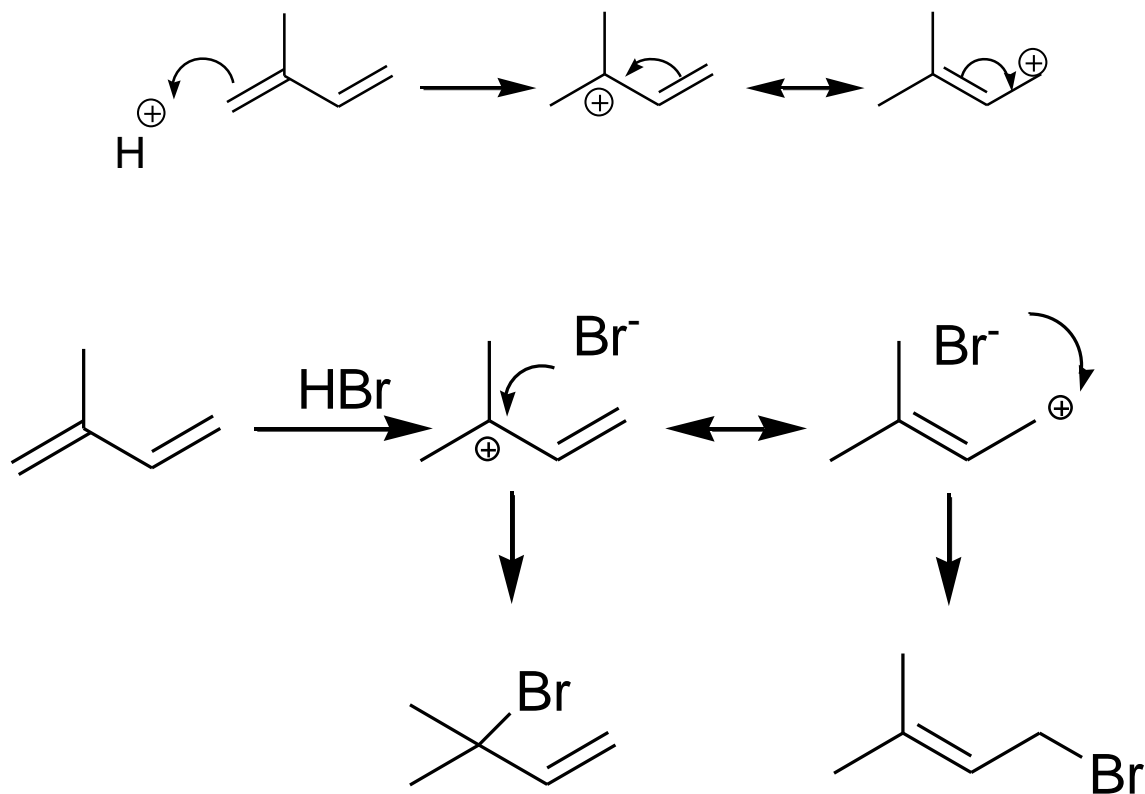
H

HBr

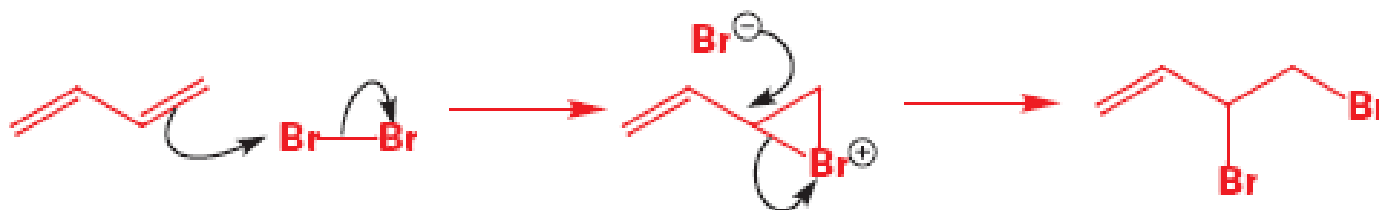
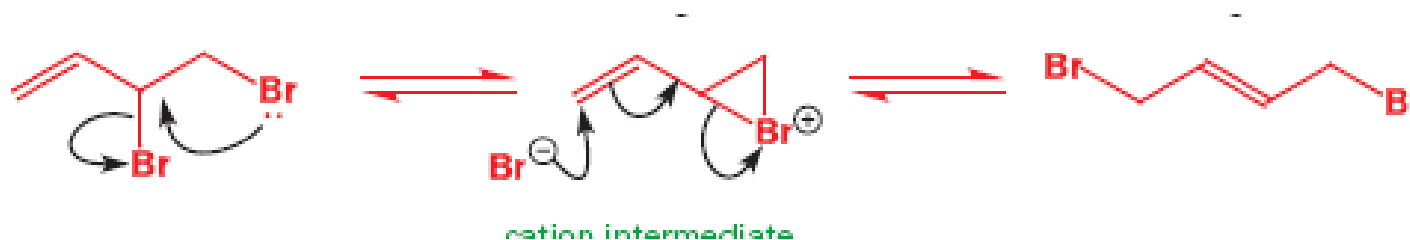
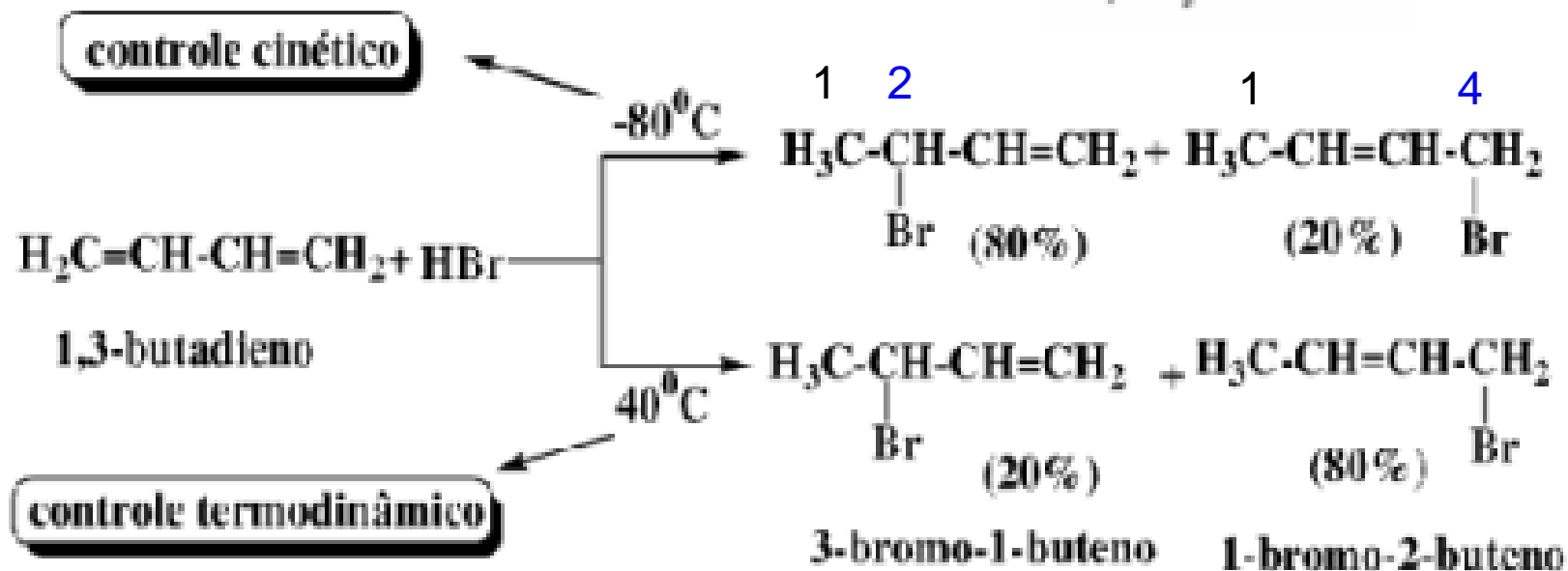
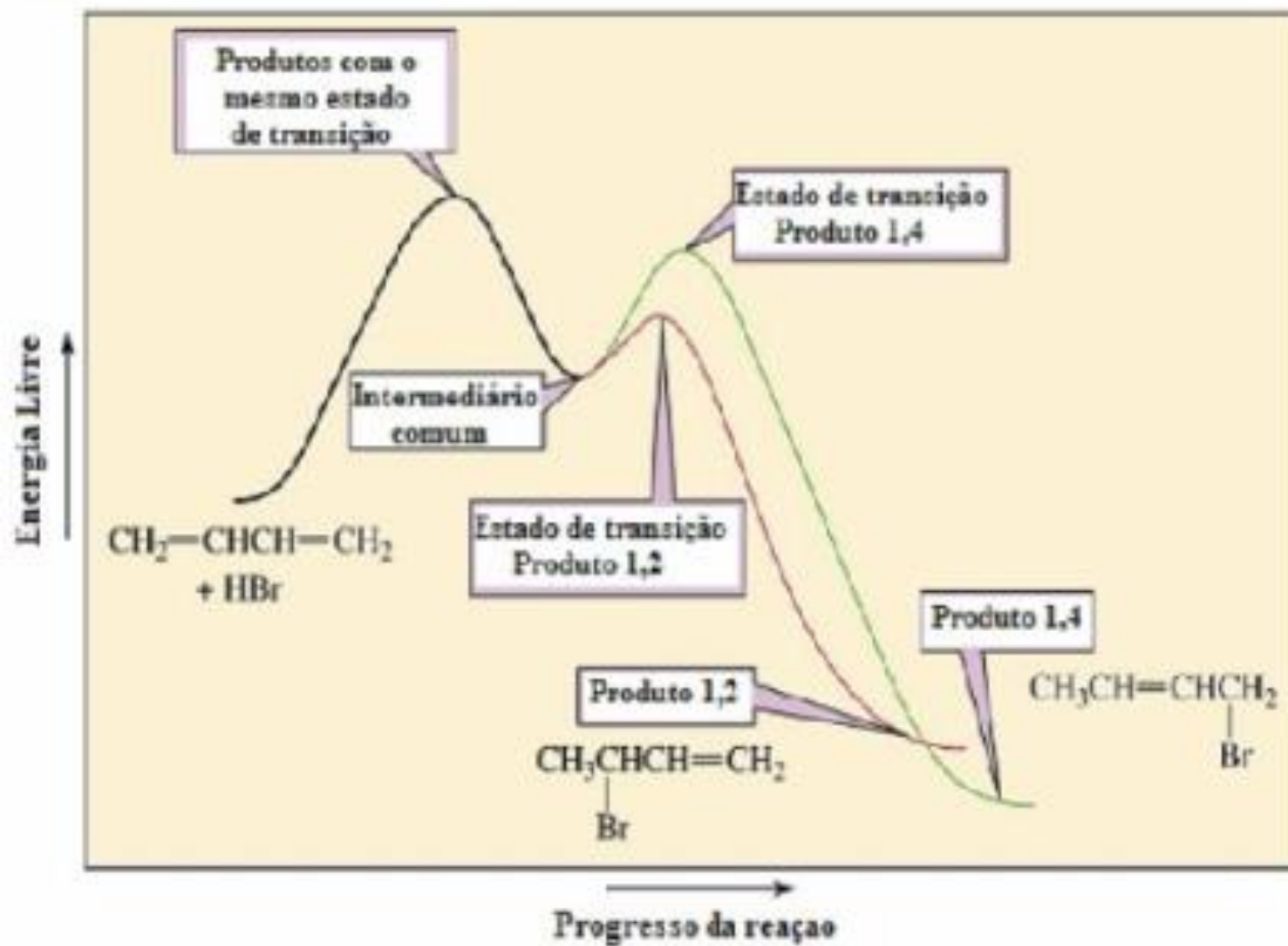
Br^-

Br^-

Br

Br

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

ADIÇAÕ 1,2 x ADIÇÃO 1,4

ADIÇÃO 1,2 → **CONTROLE CINÉTICO**

ADIÇÃO 1,4 → **CONTROLE TERMODINÂMICO**

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

ADIÇÃO DE HBr VIA RADICALAR

HIDROPERÓXIDO

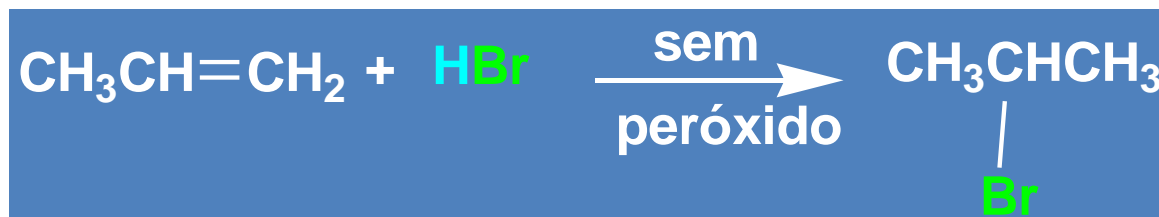
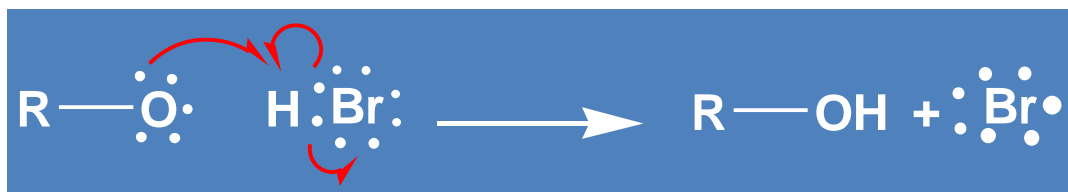
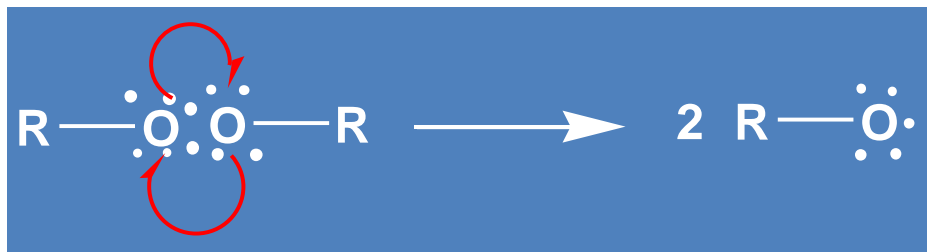
$CH_3CH=CH_2$ + HBr $\xrightarrow{\text{ROOR}}$ $CH_3CH_2CH_2Br$ **ANTI-MARKOVNIKOV**

$CH_3CH=CH_2$ + HBr $\xrightarrow[\text{peróxido}]{\text{sem}}$ $CH_3CH(Br)CH_3$ **MARKOVNIKOV**

REAÇÃO DE ADIÇÃO ELETROFÍLICA NA LIGAÇÃO C=C

R—O—O—R ⟶ 2 R—O•

R—O• + H—Br ⟶ R—OH + Br•

Br• + H_2C=CH—CH_3 ⟶ Br—CH_2—•CH—CH_3

Bromo radical adiciona no carbono mais hidrogenado para formar o radical mais estável no outro carbono

Br—CH_2—•CH—CH_3 + H—Br ⟶ $BrCH_2CH_2CH_3$ + $Br^{\ominus}$

ANTI-MARKOVNIKOV